

TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU  
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
Institut für Physik

# Ortsaufgelöste Charakterisierung organischer Solarzellen mittels Lumineszenzstrahlung

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von:	M. Sc. Marco Seeland
geboren am:	27.06.1987 in Suhl
Betreuender Hochschullehrer:	Prof. Dr. Gerhard Gobsch
Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Gobsch Prof. Dr. Thomas Kirchartz PD. Dr. Wichard J.D. Beenken
Tag der Einreichung:	21.10.2014
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:	13.08.2015

Gefördert durch das  
Stipendienprogramm der



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

DBU Referent:	Dr. Maximilian Hempel
Aktenzeichen:	20011/142
Förderzeitraum:	01.11.2011 - 30.10.2014

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2015000695



# Kurzfassung

Durch detaillierte Untersuchung der physikalischen Prozesse, die der Wirkungsweise von Polymer-Solarzellen zu Grunde liegen, und der daran gekoppelten Entwicklung neuer Materialien konnte der Energiekonversionswirkungsgrad von organischen Solarzellen bereits deutlich gesteigert werden. Die für diese Technologie hohen Wirkungsgrade von  $> 10\%$  lassen sich bisher jedoch nur im Labormaßstab mit Zellflächen weniger  $\text{mm}^2$  realisieren. Durch die Skalierung auf größere Zellflächen treten material- und prozessbedingt lokale Defekte auf, die den Wirkungsgrad beträchtlich mindern können. Darüber hinaus treten aufgrund der notwendigen Verwendung mindestens einer transparenten Elektrode inhärente Leistungsverluste auf, die mit der Solarzelllänge skalieren. Schließlich stellt die beschränkte Lebensdauer aufgrund einer Vielzahl von vorwiegend lokal auftretenden Alterungseffekten einen für die kommerzielle Verbreitung limitierenden Faktor dar. Bezogen auf die Fläche der Solarzelle treten alle diese Effekte räumlich ungleichmäßig auf. Für deren Untersuchung werden daher experimentelle und theoretische Methoden benötigt, die die Solarzelle nicht einfach zusammengefasst, sondern in ihrer Gesamtheit als flächig verteiltes System charakterisieren und beschreiben können.

In dieser Arbeit wurde die „Bildgebende Lumineszenzdetektion“ für die orts aufgelöste elektrooptische Charakterisierung von Polymer-Solarzellen genutzt. Die Methode basiert auf der Detektion der vom organischen Halbleiter unter stationärer Anregung emittierten Elektrolumineszenzstrahlung mit einer hochempfindlichen CCD-Kamera. Der bisherige Einsatz dieser Messmethode an organischen Solarzellen war auf begleitende Untersuchungen im Rahmen von Alterungsexperimenten beschränkt. Unter Kenntnis des exakten Schichtaufbaus und durch den Vergleich mit anderen Charakterisierungsmethoden konnten dabei bereits durch rein qualitative Analysen wertvolle Informationen über Degradationsmechanismen und degradationsfördernde Schwachstellen gewonnen werden.

Die vorliegende Arbeit geht über derartige qualitative Analysen hinaus. Die Zielstellung dieser Arbeit liegt in der quantitativen Interpretation von Elektrolumineszenzaufnahmen von Dünnschichtsolarzellen. Dazu wurden Modelle und Algorithmen entwickelt, die nicht nur das Verständnis der der Bildgebung zu Grunde liegenden Kontrastmechanismen fördern, sondern auch die Extraktion relevanter Materialparameter ermöglichen. Die entwickelten Methoden wurden exemplarisch an Polymer-Solarzellen auf Basis verschiedener Materialsysteme getestet, lassen sich jedoch prinzipiell auf andere Dünnschichttechnologien übertragen.

Für die flächige Beschreibung von Dünnschichtsolarzellen wurde ein Modell entwickelt, welches eine umfassende elektrooptische Charakterisierung ermöglicht. Innerhalb dieses

---

Modells wird die Solarzelle in miteinander gekoppelte Einheitszellen zerlegt, welche durch ein beliebiges Ersatzschaltbild modelliert werden können. Da die Modellierung im Rahmen dieser Arbeit anhand eines serienwiderstandslimitierten Eindioden-Ersatzschaltbildes erfolgte, wurde das Modell als „Mikrodioden-Modell“ bezeichnet. Die Anwendung des Mikrodioden-Modells auf Elektrolumineszenzaufnahmen verschiedener aktueller Materialsysteme zeigte, dass der zusammengefasste Serienwiderstand der Solarzellen effektiv in den Flächenwiderstand der transparenten leitfähigen Elektrode sowie in einen zusammengefassten Widerstand, der den Volumenwiderstand der Aktivschicht und die Kontaktwiderstände der im Schichtaufbau vorhandenen Grenzflächen repräsentiert, zerlegt werden kann. Die gleichzeitige Bestimmung des lokalen Potentials sowie der lokal fließenden Stromdichten ermöglichte die Extraktion der widerstandsbefreiten Kennlinien. Durch den Vergleich des optisch detektierten Rekombinationsstroms mit dem gesamtheitlich fließenden elektrischen Strom wurde zudem der Diodenidealitätsfaktor der verwendeten Materialsysteme ermittelt.

Aufgrund der für die Nutzung des Mikrodioden-Modells nicht zwangsweise erfüllten Voraussetzung der flächigen Homogenität der Probe wurde eine ergänzende Beschreibung durch ein Modell lokal unabhängiger Dioden eingeführt. Dieses Modell wurde genutzt, um die Elektrolumineszenzmission flächig stark inhomogener Solarzellen zu untersuchen. Dabei wurde gezeigt, dass das Elektrolumineszenzsignal lokal in eine serienwiderstands- und eine materialspezifische Komponente zerlegt werden kann, die im Einklang mit dem Entmischungsverhalten der untersuchten Materialkombination steht.

Anhand von Netzwerksimulationen auf Basis der extrahierten Materialparameter wurde schließlich gezeigt, dass das Verhältnis von Photostromdichte zu Flächenwiderstand eine Ortsabhängigkeit der Solarzellenfunktionalität induziert. Neben einer Geometrieoptimierung wurde daraus eine allgemeine Skalierungsrelation abgeleitet und die Ortsabhängigkeit durch rasternde Photostrommessungen experimentell bestätigt.

Für die Untersuchung der Stabilität der elektrischen Kontakte von organischen Solarzellen innerhalb von Langzeitstudien wurde zudem das Verfahren zur Quantifizierung der nicht degradierten Fläche verbessert. Durch Implementierung eines lokal adaptiven Binarisierungsverfahrens konnte so auch die Bestimmung der effektiven Fläche von stark inhomogen bzw. schwach emittierenden Solarzellen erreicht werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Polymer-Solarzelle</b>	<b>5</b>
2.1	Historie und Funktionsweise . . . . .	5
2.2	Aufbau und Materialien . . . . .	10
2.3	<i>JV</i> -Kennlinien und Ersatzschaltbildbeschreibung . . . . .	13
2.4	Definitionen und Einheiten von Widerständen . . . . .	15
2.5	Generalisierte Beschreibung von Solarzellen . . . . .	17
2.6	Lumineszenz . . . . .	19
2.6.1	Anregungsmodi . . . . .	19
2.6.2	Theoretische Beschreibung . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>23</b>
3.1	<i>IV</i> -Charakterisierung . . . . .	23
3.2	Bildgebende Lumineszenzdetektion . . . . .	23
3.2.1	Messprinzip und experimenteller Aufbau . . . . .	23
3.2.2	Grundlagen des CCD-Sensors . . . . .	24
3.2.3	Modellierung des Lumineszenzsignals . . . . .	27
3.3	Photostrom-Mapping . . . . .	29
3.3.1	Messprinzip . . . . .	29
3.3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Flächenbestimmung zur Degradationsanalyse</b>	<b>35</b>
4.1	Bisher erfolgte Flächenbestimmung . . . . .	35
4.2	Problemstellung und Lösungsansatz . . . . .	36
4.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Mikrodioden-Modell für homogene Solarzellen</b>	<b>43</b>
5.1	Das Mikrodioden-Modell . . . . .	43
5.2	Ergebnisse . . . . .	47
5.3	Vergleich der Materialsysteme . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Quantitative Auswertung inhomogener Solarzellen</b>	<b>57</b>
6.1	Übersicht über existierende Methoden . . . . .	57
6.1.1	Ramspeck et al. . . . .	59

6.1.2	Hinken et al. . . . .	59
6.1.3	Haunschild et al. . . . .	60
6.1.4	Breitenstein et al. . . . .	61
6.1.5	Vergleich der Methoden . . . . .	62
6.2	Die QuELI-Methode . . . . .	63
6.3	Ergebnisse . . . . .	64
6.4	Diskussion der Sättigungsstromdichten . . . . .	65
6.5	Injektionsabhängigkeit der lokalen Parameter . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Vergleichende Untersuchung der optimalen Geometrie</b>	<b>75</b>
7.1	Eindioden-Modell (ODM) . . . . .	79
7.2	Mikrodioden-Modell (MDM) . . . . .	80
7.3	Wahl der Diskretisierungsschrittweite des MDMs . . . . .	81
7.4	Ergebnisse . . . . .	82
7.4.1	ITO auf Glassubstrat . . . . .	82
7.4.2	ITO auf PET-Folie . . . . .	85
7.4.3	PH1000 auf PET-Folie . . . . .	85
7.5	Diskussion . . . . .	88
7.6	Experimentelle Überprüfung . . . . .	91
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	93
8.2	Ausblick . . . . .	96
	<b>Literatur</b>	<b>98</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>113</b>
	<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>115</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>119</b>

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungsverzeichnis

AM	air mass
AnE-PV	Anthracen-poly(p-phenylen-ethynylen)-alt-poly(p-phenylen-vinylen)
CCD	charge-coupled device
DSP	digitaler Signalprozessor
EL	Elektrolumineszenz
ELI	electroluminescence imaging
EQE	externe Quanteneffizienz
HOMO	highest occupied molecular orbital
IQE	interne Quanteneffizienz
ITO	Indiumzinnoxid
LBIC	light-beam induced current
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MDM	Mikrodioden-Modell
MPP	maximum power point
ODM	Eindioden-Modell
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	Phenyl-C <sub>61</sub> -Buttersäuremethylester
PCDTBT	Poly[N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PEDOT	Poly-3,4-ethyldioxythiophen
PLI	photoluminescence imaging
PSS	Polystyrolsulfonat
px	Pixel
QuELI	quantitative electroluminescence imaging
SMU	source measurement unit
SNR	signal-to-noise ratio

## Symbolverzeichnis

$b$	Zellbreite
$c$	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
$k_B$	Boltzmannkonstante
$l$	Zelllänge
$n$	Diodenidealitätsfaktor

---

$n_e, n_h$	Elektronen-, Löcherdichte im Leitungs-, Valenzband
$q$	Betrag der Elementarladung
$A$	Fläche
$A_{\text{px}}$	Pixelfläche
$A_{\text{Modul}}$	Modulfläche
$A_{\text{Zelle}}$	Zellfläche
$C$	Lumineszenzvorfaktor
$D_C, D_V$	Leitungs-, Valenzband-Zustandsdichten
$E_{\text{HOMO}}$	HOMO-Energie
$E_F$	Fermi-Niveau
$E_{\text{LUMO}}$	LUMO-Energie
$FF$	Füllfaktor
$I$	Strom
$I_{\text{ext}}$	extern gemessener Gesamtstrom
$I_{\text{ph}}$	Photostrom
$J$	Stromdichte
$J_{\text{ph}}$	Photostromdichte
$J_{\text{mpp}}$	Stromdichte am MPP
$J_s$	Sättigungsstromdichte
$J_{\text{sc}}$	Kurzschlussstromdichte
$N_C, N_V$	effektive Leitungs-, Valenzband-Zustandsdichte
$P$	Leistung
$Q(E)$	spektrale Quanteneffizienz
$R_B$	Widerstand Kontaktbrücke
$R_{\text{bm}}$	Rate der bimolekularen Rekombination
$R_{\text{Kontakt}}$	Kontaktwiderstand
$R_p$	Parallelwiderstand
$R_s$	Serienwiderstand
$R_{\text{SRH}}$	Rate der Störstellenrekombination
$R_{\square}$	Flächenwiderstand
$T$	Temperatur
$V_{\text{ext}}$	extern gemessene Spannung
$V_{\text{mpp}}$	Spannung am MPP
$V_{\text{oc}}$	Leerlaufspannung
$V_{\text{th}}$	thermische Spannung
$\alpha(E)$	spektraler Absorptionskoeffizient
$\eta$	Wirkungsgrad
$\delta E$	Elektronentransferenergie
$\mu$	elektrochemische Potential
$\mu_e, \mu_h$	Elektronen-, Löchermobilität
$\Delta l$	Solarzellenabstand bzw. Strukturierungslänge
$\Phi$	Lumineszenzintensität

# 1 Einleitung

*Die Zeit des unbedenklichen Wirtschaftens mit den Energiequellen und Stofflagern, die uns die Natur zur Verfügung gestellt hat, wird wahrscheinlich schon für unsere Kinder nur noch die Bedeutung einer vergangenen Wirtschaftsepoche haben.*

— W. Schottky, *Thermodynamik*, 1929

Die Abkehr von fossilen und nuklearen Energieträgern und die damit verbundene Energiewende hin zu einer nachhaltigen Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien ist langfristig unausweichlich. Allein die grundsätzlich begrenzte Verfügbarkeit von Kohle, Erdöl, Erdgas und Uran wird die Menschheit langfristig zu diesem Schritt zwingen. Die nahende Verknappung dieser Ressourcen wird zwar durch immer perfider werdende Fördertechniken aufgeschoben, gleichzeitig steigt damit jedoch nicht nur das Risiko unkalkulierbarer Folgen für Mensch, Klima und Umwelt, sondern auch der Investitionsaufwand. Dem stehen die absehbar sinkenden Kosten einer Energieversorgung durch erneuerbare Energien gegenüber [1, 2]. Eine Energiewende ist also nicht nur aufgrund des Nachhaltigkeitsgedankens sinnvoll, sondern bereits aus Gründen der Wirtschaftlichkeit.

Obwohl die Sonne pro Jahr etwa 13000 mal mehr Energie auf die Erde einstrahlt, als gegenwärtig an Primärenergie benötigt wird, lag der Anteil der Photovoltaik an der Strombereitstellung durch erneuerbare Energien im Jahr 2013 bei nur 19.7% [3]. Ein Grund hierfür sind die hohen Anschaffungskosten für Photovoltaikanlagen und die daraus resultierenden hohen Stromerzeugungskosten im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energien. Gegenwärtig wird der Photovoltaikmarkt von kristallinen Silizium-Solarzellen dominiert, welche seit den frühen 50er Jahren untersucht werden [4] und heute hinsichtlich ihres photovoltaischen Potentials, konkreter bezüglich des Shockley-Queisser-Limits [5], nahezu optimiert sind. Während Produktionsprozesse und -technologien weiterhin effizienter und kostengünstiger gestalten werden können, lässt sich die generelle Architektur kristalliner Silizium-Solarzellen nur noch marginal verbessern. Mit dieser Architektur und der damit verbundenen Produktionsschritte geht eine Absorberdicke von typischerweise 150  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  einher. Der Materialbedarf für zukünftige Produktionsvolumina kann nur durch immense Investitionen in neue Produktions- und vor allem Aufbereitungs- und Reinigungsanlagen gedeckt werden, wobei insbesondere die Prozesse der Quartz-Reduktion und anschließender Reinigung höchst energiekonsumierend sind.

Ein vielversprechender Ansatz zur Kostensenkung und gleichzeitigen Steigerung des Produktionsdurchsatzes ist die Nutzung von Drucktechniken zur Herstellung von Solarzellen.

Schon für konventionelle Silizium-Solarzellen spielen Drucktechniken eine wesentliche Rolle: typischerweise wird die Metallisierung in einem Siebdruckverfahren aus einer Silberpaste heraus aufgebracht. Für die Dünnschicht-Photovoltaik, insbesondere für Polymer-Solarzellen, lässt sich ein weitaus umfassenderer Einsatz von Drucktechniken erdenken: der gesamte Produktionsprozess lässt sich mit Rolle-zu-Rolle basierten Drucktechniken umsetzen. Werden die jeweiligen Schichten während der Produktion entsprechend strukturiert, lassen sich die einzelnen Zellen monolithisch direkt zu Solarmodulen verschalten [6]. Der Einsatz organischer Materialien wird dabei immer interessanter, da sich diese direkt aus einer lösungsbasierten Tinte heraus drucken lassen können. Aus diesem Grund zählt die organische bzw. gedruckte Elektronik gegenwärtig zu den Forschungs- und Entwicklungsbereichen mit dem größten Wachstum. Das Verständnis der zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse und die Weiterentwicklung entsprechender Produktionsprozesse führten bereits zu der erfolgreichen Markteinführung von Displays und Anzeigen auf Basis organischer Leuchtdioden. Auch Solarzellen auf der Basis organischer Materialien besitzen das Potential für eine umfassendere Markteinführung: während vor 10 Jahren Wirkungsgrade von etwa 1% erreicht wurden, werden heute zertifizierte Wirkungsgrade von  $> 10\%$  berichtet [7]. Durch diese Entwicklung und ausgehend von einer kostengünstigen Produktion wächst das Interesse an dieser Solarzellentechnologie stetig [8, 9]. Weltweit arbeiten Chemiker, Physiker und Materialwissenschaftler intensiv an weiteren Verbesserungen.

Bisher ließen sich diese hohen Wirkungsgrade allerdings nur im Labormaßstab mit Zellflächen von bis zu  $1\text{ cm}^2$  realisieren. Typischerweise bewegen sich die Flächen von Laborzellen sogar im Bereich weniger  $\text{mm}^2$ . Im Zuge der Hochskalierung der Zellfläche treten material- und prozessbedingt mehr lokale Defekte auf, die den Wirkungsgrad beträchtlich mindern können oder gar den Ausfall der Zelle innerhalb des Moduls herbeiführen können. Auch skalieren Leistungsverluste, die aufgrund der geringen Leitfähigkeit der transparenten Elektrode auftreten, mit der Zelllänge innerhalb eines Moduls. Schließlich stellt die beschränkte Lebensdauer aufgrund einer Vielzahl von meist lokal auftretenden Degradationsmechanismen einen für die kommerzielle Verbreitung limitierenden Faktor dar.

Da all diese Effekte - material- und prozessbedingte lokale Defekte, Leistungsverluste sowie Degradationserscheinungen - örtlich ungleichmäßig auftreten, wird dringend nach einer vielfältigen Messmethode zur orts aufgelösten Charakterisierung von gedruckten Solarzellen gesucht. In der Silizium-Photovoltaik wird seit etwa 2005 die Messmethode der „Bildgebenden Lumineszenzdetektion“ zur orts aufgelösten elektrooptischen Charakterisierung verwendet. Durch stetige Weiterentwicklung gehört diese Art der Charakterisierung mittlerweile zu den etablierten Messmethoden sowohl in der Forschung wie auch in der Industrie.

Für die Studie von flächig ungleichmäßig auftretenden Degradationserscheinungen wird die Methode der bildgebenden Lumineszenzdetektion seit 2011 auch in der organischen Photovoltaik genutzt [10]. Unter Kenntnis des Schichtaufbaus, der verwendeten Materialien und durch den Vergleich mit anderen Charakterisierungsmethoden konnten degradationsfördernde Schwachstellen und Degradationsmechanismen durch die rein qualitative

---

Analyse von Lumineszenzaufnahmen gefunden werden [11]. Das Potential dieser bildgebenden Lumineszenzdetektion ist mit einer solchen rein qualitativen Analyse jedoch bei weitem nicht ausgeschöpft. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung geeigneter Modelle, die die quantitative Analyse von Elektrolumineszenzaufnahmen ermöglichen. Durch ein verbessertes Verständnis der zu Grunde liegenden Kontrastmechanismen sollen so relevante Materialkenngrößen, wie Serien- bzw. Flächenwiderstände und Diodenparameter, abgeleitet werden können.

Nach einer Zusammenfassung der relevanten Grundlagen in Kapitel 2 und der experimentellen Methoden in Kapitel 3 wird in Kapitel 4 zunächst ein verbessertes Verfahren zur Quantifizierung der nicht degradierten Fläche von organischen Solarzellen innerhalb von Alterungsexperimenten eingeführt. Bislang war für eine korrekte Flächenbestimmung ein ausreichend hohes Kontrastverhältnis zwischen lumineszierender Probe und Hintergrund erforderlich. Gleichzeitig sollte die Probe möglichst schwach angeregt werden, um eine inhomogene Verteilung der Lumineszenzintensität zu vermeiden. Durch Verbesserung des Verfahrens sollen diese Einschränkungen umgangen werden.

In Abschnitt 3.2.3 wird eine quantitative Beschreibung der Lumineszenz basierend auf dem verallgemeinerten Planckschen Strahlungsgesetz eingeführt. Darauf aufbauend wird in Kapitel 5 ein Solarzellenmodell entwickelt, welches die umfassende Analyse von Elektrolumineszenzaufnahmen durch die Einführung einer flächigen Beschreibung innerhalb eines Widerstandsnetzwerks ermöglicht. Aufgrund der Zerlegung der Solarzelle in miteinander gekoppelte Elementarzellen, die jeweils durch ein Eindioden-Ersatzschaltbild modelliert werden, wird dieses Modell „Mikrodioden-Modell“ genannt. Unter Nutzung dieses Modells werden Polymer-Solarzellen basierend auf verschiedenen Materialsystemen analysiert und die erhaltenen Materialparameter diskutiert.

Aufgrund der für die Nutzung des Mikrodioden-Modells nicht zwangsweise erfüllten Voraussetzung der flächigen Homogenität wird in Kapitel 6 eine ergänzende Beschreibung durch ein Modell lokal unabhängiger idealer Dioden eingeführt. Diese Beschreibung wird exemplarisch an flächig inhomogenen Polymer-Solarzellen demonstriert, um deren Entmischungsverhalten zu untersuchen. Die so ermittelten lokalen Parameter werden hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung und Injektionsabhängigkeit diskutiert.

Das in Kapitel 5 entwickelte Modell dient der Beschreibung lokaler Spannungsgradienten, die aufgrund der Verwendung transparenter Elektroden mit begrenzter Leitfähigkeit inhärent auftreten und spezifische Profile der Elektrolumineszenzintensität erzeugen. In Kapitel 7 wird die Beschreibung durch das Mikrodioden-Modell um den Betriebsmodus einer Solarzelle, d.h. den beleuchteten Fall, ergänzt. Anhand von Netzwerksimulationen wird gezeigt, dass die Verwendung transparenter Elektroden eine Ortsabhängigkeit der Solarzellenfunktion induziert. Der Unterschied der flächigen gegenüber einer zusammengefassten Beschreibung wird diskutiert und der Einfluss verschiedener transparenter Elektroden auf die optimale Geometrie von monolithisch verschalteten Solarmodulen untersucht. Die Vorhersagen der Simulationen werden durch Photostrom-Mapping-Messungen überprüft.





## 2 Grundlagen der Polymer-Solarzelle

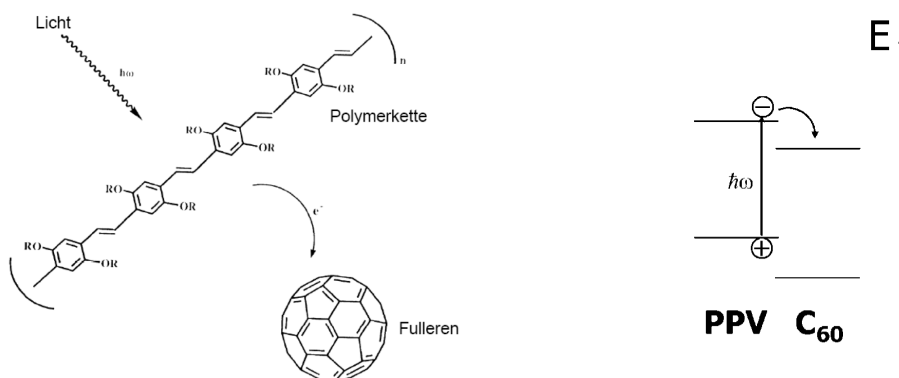
In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Polymer-Solarzellen vorgestellt. Nach Erläuterung der grundlegenden Funktionsweise werden typische Vertreter der verwendeten Materialien und die klassische Architektur der Solarzelle dargestellt. Danach wird die Standardcharakterisierung mittels Strom-Spannungs-Kennlinie vorgestellt und das gängige Ersatzschaltbild der Solarzelle diskutiert. Zur verallgemeinerten Beschreibung der Solarzellenfunktion wird zudem das elektrochemische Potential eingeführt, welches abschließend für die theoretische Beschreibung der Lumineszenzemission genutzt wird.

### 2.1 Historie und Funktionsweise

Das grundlegende Funktionsprinzip der Polymer-Solarzelle basiert auf der photovoltaischen Energiekonversion. Fällt ausreichend hochenergetisches Licht auf ein Polymer mit konjugiertem Elektronensystem, bewirkt dies die optische Anregung eines  $\pi$ -Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand [12]. Der Übergang mit der geringsten Anregungsenergie bewirkt die Anregung des Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (englisch *highest occupied molecular orbital*, **HOMO**) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (englisch *lowest unoccupied molecular orbital*, **LUMO**), womit die Energiedifferenz  $\Delta E = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  die optische Bandlücke des Halbleiters definiert. Ist das HOMO durch Anregung eines Elektrons nicht vollständig besetzt, können die verbleibenden  $\pi$ -Elektronen entlang der Polymerkette wandern bzw. durch Hüpfprozesse zwischen den Polymerketten wandern.

Lichtabsorption in organischen Halbleitern führt allerdings nicht zur direkten Bildung freier Ladungsträger wie Elektronen und Elektron-Vakanzen, d.h. Löchern, sondern zur Bildung eines durch die Coulombkraft stark gebundenen ladungsneutralen Elektron-Loch-Paares, eines so genannten Exzitons. Exziton-Bindungsenergien betragen typischerweise 0.5 eV bis 1 eV und sind damit wesentlich größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur  $E_{RT} = k_B T \approx 26 \text{ meV}$ , sodass die Generation freier Ladungsträger, die zu einem Strom beitragen können, in Einzelmaterialien vernachlässigbar klein ist und allenfalls durch Austausch eines Elektrons oder Lochs an der Grenzfläche zu den elektrischen Kontakten möglich ist [13]. In Anlehnung an das p/n-Konzept anorganischer Solarzellen gelang es mit einem Doppelschicht-Aufbau aus p- und n-artigen organischen Molekülen, eine Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von etwa 1% herzustellen [14]. Die Exzitonentrennung und Ladungsträgergeneration fand dabei nicht länger an den elektrischen Kontakten statt, sondern an der Grenzfläche der beiden organischen Materia-

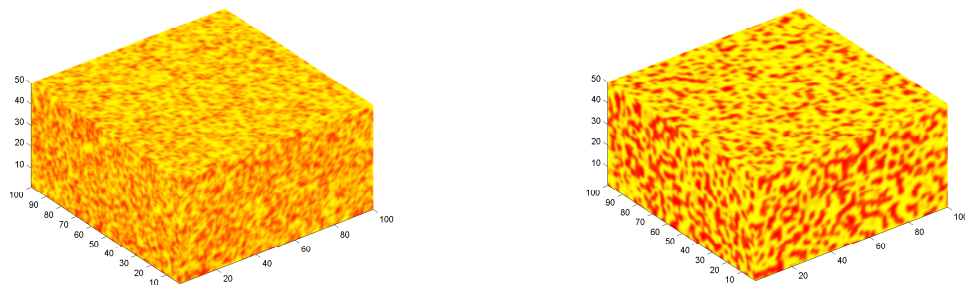
lien, von denen einer als Lochleiter (Kupferphthalocyanin), der andere als Elektronenleiter (ein Perylentetracarboxyl-Derivat) auftrat. Die Beobachtung des photoinduzierten Ladungstransfers einer optisch angeregten Polymerkette zu einem  $C_{60}$ -Molekül [15] (vgl. mit Abbildung 2.1) und die Abschätzung der Diffusionslängen photogenerierter Exzitonen auf die Größenordnung  $\approx 10$  nm [16, 17] führte schließlich zum Konzept der Volumen-Heteroübergang-Solarzelle. In dieser sind Elektronendonormoleküle (Oligomere oder Polymerketten) und -akzeptormoleküle (typ. Fullerene) in einer sogenannten Aktivschicht fein durchmischt angeordnet, sodass jedes photogenerierte Exziton idealerweise an einer maximal 10 nm entfernten Donor/Akzeptor-Grenzfläche in freie Ladungsträger dissoziiert, welche anschließend in der jeweiligen Phase abtransportiert werden [18]. Die Donor/Akzeptor-Nomenklatur bezieht sich nun allgemein auf die Elektronen-abgebende Natur des photoaktiven und lochleitenden Polymers und die Elektronenaffinität des Fulleren, die mindestens um die Exzitonenbindungsenergie größer ist als die des jeweiligen Donors. Aufgrund der hohen Symmetrie, die eine Justierung der Konformation zwischen Donor und Akzeptorgrenzfläche stark vereinfacht [19], sowie vergleichbar hohen Elektronenmobilitäten [20] gehören lösliche Fullerenderivate wie PCBM (Phenyl- $C_{61}$ -Buttersäuremethylester) nach wie vor zu den Standardmaterialien zur Herstellung von Polymer-Solarzellen. Die feine Mischung aus photoaktivem Polymer als Donor und einem Fullerenderivat als Akzeptor wird nun als Polymer-Fulleren-Volumen-Heteroübergang-Solarzelle bezeichnet, oder kurz als Polymer-Solarzelle.



**Abb. 2.1:** Photoinduzierter Ladungstransfer in einer Polymer-Solarzelle: Durch Photonenabsorption einer Polymerkette entsteht ein Exziton, welches an einer Grenzfläche zwischen Polymerkette und Fulleren aufgrund der höheren Elektronegativität des Fulleren in einen positiven (Loch auf Polymerkette) und einen negativen (Elektron auf Fullerenmolekül) Ladungsträger dissoziiert. Quelle: [21], mit Änderungen

Aufgrund der Durchmischung beider Materialien gehört die Morphologie der Aktivschicht zu den wesentlichen Einflussfaktoren für den Wirkungsgrad der Solarzelle. Der Heteroübergang soll dabei zwei Funktionen erfüllen: einerseits die bereits erwähnte Exzitonendiffusion in der Polymerphase zu einer Donor/Akzeptor-Grenzfläche und damit Exzitonendissoziation in Ladungsträger, und andererseits der effiziente Transport beider Ladungsträgersorten in ihrer jeweiligen Phase zu den entsprechenden Kontakten. Für die

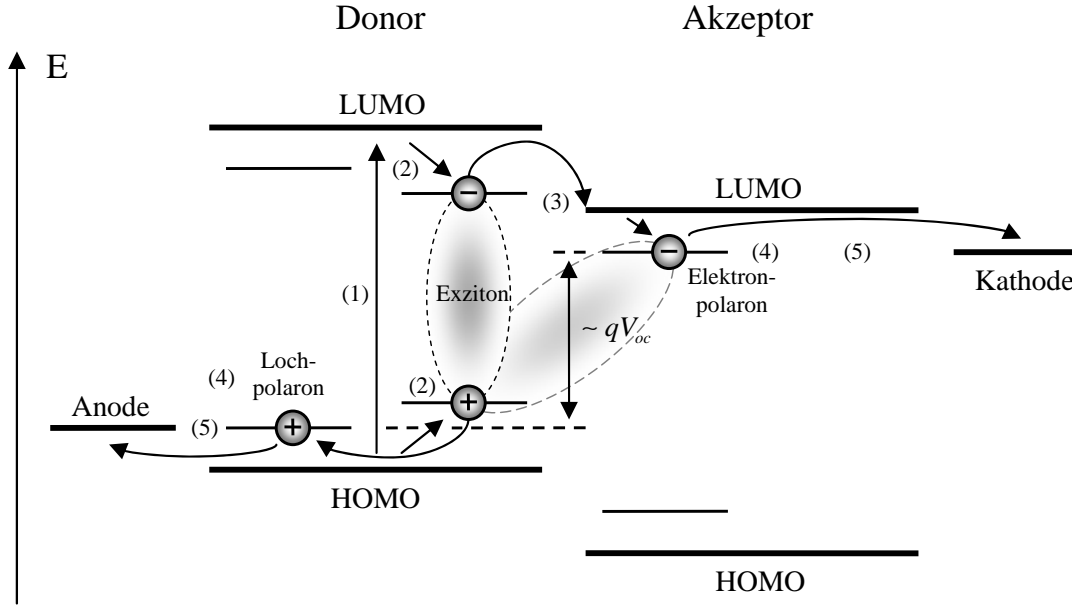
Dissoziation photogenerierter Exzitonen ist eine feine Mischungsmorphologie vorteilhaft während eine gröbere Morphologie bzw. Phasenseparation für die Ausbildung von Perkolationspfaden benötigt wird, auf welchen die Ladungsträger zu den Kontakten transportiert werden können [22]. Für viele Materialsysteme ist z.B. ein Ausheizen der flüssigprozessierten Schichten notwendig um sich einer optimaleren Morphologie zu nähern. Die Simulation eines solchen Prozessschrittes ist in Abbildung 2.2 visualisiert. Ausgehend von einer zufälligen Anordnung von Donor- und Akzeptoreinheiten auf einem dreidimensionalen Gitter (Abb. 2.2 links) führt die Minimierung der Freien Energie hinsichtlich der Grenzflächenenergien zu einer Phasenseparation der Materialien und damit zur Ausbildung von Perkolationspfaden (Abb. 2.2 rechts) [23, 24].



**Abb. 2.2:** Simulation des thermischen Ausheizens zur Verbesserung der Morphologie: Anordnung von Donor- und Akzeptormolekülen in der (links) frisch prozessierten bzw. (rechts) ausgeheizten Aktivschicht. Die Achsenbeschriftungen korrespondieren mit dem zu Grunde liegenden 100 x 100 x 50 Gitter.

Die schematische Darstellung der Funktionsweise der Polymer-Solarzelle ist in Abbildung 2.3 gegeben. Die Energieniveaus sind der Einfachheit halber als durchgezogene Linien dargestellt. Tatsächlich sind Energieniveaus in organischen Halbleitern als Konsequenz einer geringen Dielektrizitätszahl räumlich stark lokalisiert und können sich durch lokale Konformität, Ausrichtung und chemische Umgebung bedingt verändern, womit sich eine energetische Verteilung lokalisierter Energiezustände ergibt [25]. Der Transport zwischen diesen Zuständen geschieht daher nicht in Energiebändern (wie Abb. 2.3 implizieren könnte), sondern durch Hüpfprozesse von einem lokalisiertem Zustand zu einem anderem.

Wie bereits erwähnt führt Lichtabsorption zur Generation eines mobilen ladungsneutralen angeregten Zustands, vorwiegend in der Polymerphase. Dem liegt die mit etwa  $\approx 2 - 3$  vergleichsweise geringe Dielektrizitätszahl organischer Materialien zu Grunde, wodurch ein stark attraktives Coulombpotential um die Ladungen herum geschaffen wird. Verglichen mit den starken elektronischen Wechselwirkungen in einem kovalent gebundenen anorganischen Halbleiter ist darüber hinaus die elektronische Wechselwirkung zwischen den Molekülen einer Polymerkette nur schwach ausgeprägt und führt zu einer starken räumlichen Begrenzung bzw. Lokalisation der elektronischen Wellenfunktion. Aus diesen Gründen führt die Anregung eines Elektrons in der Polymerkette immer zur Generation eines Elektron/Loch-Paares. Diese Exzitonen treten hier also anstelle freier Ladungsträger als wesentliche Energieträger auf. Organische Solarzellen werden daher häufig auch als „ex-



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Polymer-Solarzelle: (1) Photonenabsorption regt ein Elektron im Donor aus dem HOMO-Niveau in das LUMO-Niveau. (2) Aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron im LUMO und Elektronen-Vakanz (Loch) im HOMO entsteht ein ladungsneutraler Anregungszustand namens Exziton. (3) Der Ladungstransfer des Elektrons vom Donor-LUMO in das Akzeptor-LUMO führt zu einem durch Coulomb-Wechselwirkung gebundenen Polaronenpaar. (4) Dissoziation des Polaronenpaares und (5) Transport der Ladungsträger zu den jeweiligen Kontakten komplettiert den photovoltaischen Prozess.

zitonische Solarzellen“ bezeichnet. In anorganischen Halbleitern treten ebenfalls Exzitonen auf, allerdings führt die ausgeprägte Translationssymmetrie im Kristall zu einem starken Überlapp elektronischer Zustände und letztlich zu einer Delokalisation von Anregungszuständen. In derartigen Halbleitern spricht man daher von schwach gebundenen ( $E_B \approx 5 \text{ meV}$  bis  $40 \text{ meV}$ ) Wannier-Mott-Exzitonen, deren Energiezustände sich analog zum Wasserstoffatom berechnen lassen [26]. In organischen Halbleitern treten aufgrund der oben erwähnten starken Lokalisation so genannte Frenkel-Exzitonen auf. Deren Energiezustände können über einen Tight-Binding-Ansatz berechnet werden [26]; zur einfachen Abschätzung der Bindungsenergien genügt jedoch das Coulomb-Potential der elektrostatischen Wechselwirkung. Damit ergibt sich die Bindungsenergie

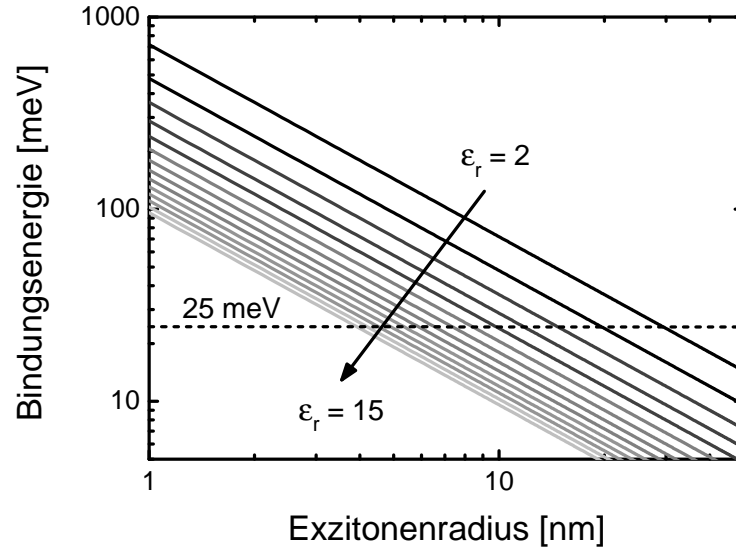
$$E_{XC,B} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{XC}} \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung  $q$ , dem Ladungsabstand  $r_{XC}$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  und der materialabhängigen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ .

Der Einfluss der starken Lokalisation und geringen Dielektrizitätszahl ist in Abbildung 2.4 visualisiert. Aufgrund der im Vergleich zur thermischen Energie hohen Exziton-Bindungsenergien  $E_{XC,B} \approx 500 \text{ meV}$  verschwindet die Rate der Exzitonendissoziation (Ladungsträgergeneration) gegenüber der Exzitonrekombinationsrate. Sobald das Exziton jedoch eine Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht und die Energiedifferenz zwischen Io-

nisationspotential des Donors und Elektronenaffinität des Akzeptors größer ist als die Bindungsenergie des Exzitons kann das Exziton durch Elektronentransfer zum Akzeptormolekül dissoziieren (vgl. mit Abbildung 2.1). Durch die Coulombwechselwirkung der einzelnen Ladungsträger verzerren diese die umliegende molekulare Struktur. Die Einheit aus Ladungsträger und umgebender Verzerrungsstruktur wird als Polaron bezeichnet, d.h. ein Exziton dissoziiert in ein Elektron- und ein Lochpolaron.

Das verbleibende Loch auf der Polymerkette bildet zusammen mit dem nun auf dem Fullerenmolekül lokalisierten Elektron ein Polaronenpaar, das aufgrund von Coulombwechselwirkung noch schwach an der Grenzfläche gebunden ist [27]. Innerhalb der Thermalisierungslänge  $r_{th}$  gibt das Elektron seine Überschussenergie durch inelastische Streuung an Phononen ab. Das gebundene Polaronenpaar kann dissoziieren sofern die verbleibende thermische Energie des Elektrons größer als die Bindungsenergie des Polaronenpaares ist bzw.  $r_{th}$  größer als ein kritischer Fluchtradius  $r_c$  ist, welcher sich aus Formel (2.1) über die thermische Energie definieren lässt.



**Abb. 2.4:** Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie vom Exzitonenradius für verschiedene Dielektrizitätszahlen. Die thermische Energie bei Raumtemperatur ist zum Vergleich als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Im Anschluss an die Exzitonendissoziation an der Grenzfläche werden die nun freien Ladungsträger zu ihren jeweiligen Elektroden transportiert. Dieser Transportprozess wird durch das eingebaute Feld  $qV_{Bi} = |W_A - W_C|$ , welches aus der Differenz der Austrittsarbeiten  $|W_A - W_C|$  von Anode und Kathode hervorgerufen wird, unterstützt. Die Elektronen wandern zur Metallelektrode, formal wird diese also, anders als in Abbildung 2.3, als Anode bezeichnet. Da in dieser Arbeit in erster Linie die Elektrolumineszenz organischer Dioden untersucht wird und Elektronen dabei über die Metallelektrode in den organischen Halbleiter injiziert werden, soll die Metallelektrode zwecks einheitlicher Nomenklatur als Kathode bezeichnet werden, die transparente Elektrode als Anode.

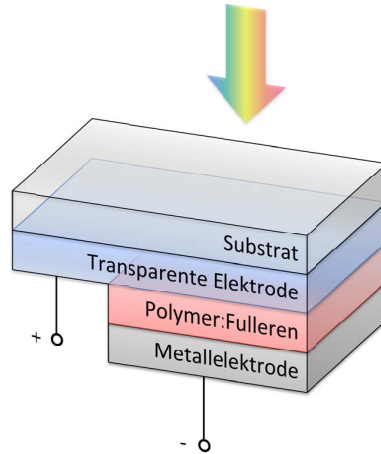
Aufgrund des polaronischen Charakters der Ladungsträger und durch das Fehlen ei-

ner langreichweitigen Ordnung und den dadurch bedingten Ladungsträgertransport durch Hüpfprozesse sind die Ladungsträgermobilitäten  $\mu$  mit  $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V s})$  bis  $10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V s})$  sehr gering [27] im Vergleich zu anorganischen Halbleitern, deren Ladungsträgermobilitäten um fünf bis acht Größenordnungen größer sind [28]. Der resultierende Strom wird durch zwei verschiedene Größen getrieben: durch das interne elektrische Feld  $E(z)$  und durch die Konzentrationsgradienten  $\nabla_z n_{e,h}(z)$  der jeweiligen Ladungsträger [21]. Diese Zusammenhänge führen schließlich zum Drift-Diffusionsstrom  $J_{e,h}$  für Elektronen und Löcher:

$$J_{e,h} = \underbrace{\mu_{e,h} q n_{e,h}(z) E(z)}_{=J_{\text{drift}}} + \underbrace{q D_{e,h} \nabla_z n_{e,h}(z)}_{=J_{\text{diffusion}}} \quad (2.2)$$

## 2.2 Aufbau und Materialien

Im Wesentlichen besteht eine Polymer-Solarzelle aus einer etwa 50 nm bis 200 nm dicken Aktivschicht, die aus der in Abschnitt 2.1 diskutierten Mischung aus Donor- und Akzeptormaterialien besteht. Unter Kenntnis der optischen Konstanten kann die Schichtdicke materialabhängig durch optische Modellierung so optimiert werden, dass die Generationsrate in der Aktivschicht maximiert wird [29, 30]. Der schematische Querschnitt durch eine Polymer-Solarzelle in deren Standardarchitektur ist in Abbildung 2.5 gezeigt.



**Abb. 2.5:** Vereinfachter schematischer Aufbau einer Polymer:Fulleren-Solarzelle.

Zur elektrischen Kontaktierung ist diese Aktivschicht zwischen zwei Elektroden eingebracht, welche idealerweise einen ohmschen Kontakt zur Aktivschicht herstellen. Da das einfallende Licht eine Elektrode passieren muss, muss diese eine ausreichende Transparenz für den zu absorbierenden Wellenlängenbereich aufweisen. Als Lochkontakt (Anode) wird in der Standardarchitektur meist eine semitransparente leitfähige Dispersion aus PEDOT und polyanionischem PSS, kurz PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethylendioxythiophen dotiert mit Polystyrolsulfonat) aufgebracht. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Da die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS üblicherweise zu gering für einen effektiven



**Abb. 2.6:** Chemische Strukturen von PEDOT (links) und PSS (rechts).

Stromtransport ist, wird eine zusätzliche Elektrode genutzt. In der Dünnschichtphotovoltaik wird dafür meist eine transparente Elektrode aus Indiumzinnoxid (englisch *indium tin oxide*, **ITO**) auf Glassubstraten verwendet [31]. Industriell wird ITO hauptsächlich durch Kathodenzerstäubung unter Hochvakuum abgeschieden. Da die typischen Prozesstemperaturen dabei etwa 400 °C betragen, ist die Abscheidung auf Kunststoffsubstraten nicht oder nur eingeschränkt möglich. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung ist das Sol-Gel-Verfahren, bei welchem die Substrate durch Aufschleudern, Bedrucken oder Besprühen beschichtet werden können, allerdings unter Verschlechterung der optischen und elektrischen Eigenschaften und vermehrtem Auftreten von Schichtinhomogenitäten [32]. Aufgrund der vielen Einschränkungen von ITO wird aktiv nach Alternativen gesucht, die sich möglichst großflächig und flüssigprozessiert abscheiden lassen. Erwähnenswert sind an dieser Stelle hochleitfähige Polymermischungen wie das sog. PH1000, eine spezielle Formulierung von PEDOT:PSS, welches bei einer mittleren optischen Transparenz von etwa 70% einen Flächenwiderstand von ca. 100  $\Omega$  erreicht [33]. Sehr aussichtsreich sind Schichten aus Silber-Nanodrähten, die bei Temperaturen unter 100 °C aufgebracht werden und mit einer mittleren Transmission von 90 % und einem Flächenwiderstand von 10  $\Omega$  etwa die gleichen Eigenschaften wie ITO aufweisen [34, 35]. Als Elektronenkontakt (Kathode) werden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, z.B. Aluminium, auf die Aktivschicht aufgedampft.

Als photoaktives und lochleitendes Polymer gehört P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) zu den am meisten verwendeten Donorpolymeren in Polymer-Solarzellen [36]. Regioregulares P3HT zeichnet sich durch eine semikristalline Morphologie [37] aus und findet aufgrund vergleichsweise hoher Lochmobilitäten häufig in organischen Feldeffekttransistoren Verwendung [38, 39]. Aufgrund der großen Energielücke von  $\approx 2$  eV kann ein großer Teil des Sonnenspektrums nicht absorbiert werden, sodass der maximale Wirkungsgrad in Mischung mit PCBM (Phenyl-C<sub>61</sub>-Buttersäuremethylester), ein lösliches Fullerenderivat, welches häufig als Elektronen-Akzeptor und -Leiter eingesetzt wird, auf etwa 5% limitiert ist [40, 41]. Die chemischen Strukturen von P3HT und PCBM sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

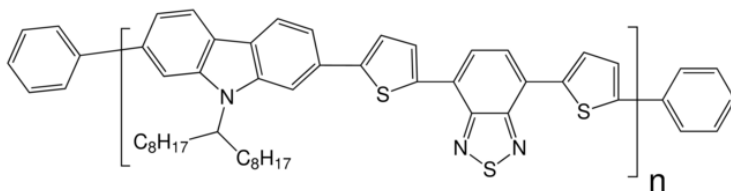
Um einen größeren Teil des Sonnenspektrums absorbieren zu können, wurde intensiv an der Entwicklung von Donorpolymeren mit geringerer Energielücke gearbeitet. Durch die Synthese alternierender Copolymere, die abwechselnd aus elektronenreichen und -armen Einheiten bestehen, wurden die sog. Push-Pull-Polymere entwickelt [42]. Die Wechselwirkung der Molekülorbitale der elektronenreichen und -armen Einheiten führt dabei zur



**Abb. 2.7:** Chemische Strukturen von P3HT (links) und PCBM (rechts).

Reduktion der Energielücke des Copolymers [43].

Ein relevanter Vertreter dieser Copolymere mit einer Energielücke von 1.9 eV ist PCDTBT (Poly[N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), dessen chemische Struktur in Abbildung 2.8 gezeigt ist. PCDTBT zeichnet sich durch



**Abb. 2.8:** Chemische Struktur von PCDTBT [44].

eine einfache Prozessierbarkeit aus, ohne thermische Vor- oder Nachbehandlung oder dem Zusatz von Additiven wurden Effizienzen bis 6.9% berichtet [45]. Die *IQE* (Interne Quanteneffizienz), also das Verhältnis erzeugter Ladungsträgerpaare zu eingestrahnten Photonen, soll zwischen 450 nm und 500 nm bis zu 100% betragen, d.h. jedes absorbierte Photon in diesem Wellenlängenbereich generiert ein Paar von Ladungsträgern. Die thermische Stabilität des aromatischen Grundgerüsts und der sonst amorphen Polymerphase sowie ein HOMO-Niveau von  $-5.5$  eV [46] lassen zudem auf niedrige Degradationsraten bei hohen Temperaturen und in sauerstoffhaltiger Atmosphäre schließen [47].

Ein weiteres in dieser Arbeit verwendetes Polymer ist das AnE-PVab (Anthracen-poly(p-phenylen-ethynylen)-alt-poly(p-phenylen-vinyl)), ebenfalls ein alternierendes Copolymer. Dieses besitzt die gleiche Energielücke wie P3HT, in Mischungen mit PCBM kann aber aufgrund einer tieferen LUMO-Energie eine höhere Leerlaufspannung erzielt werden [48]. Wie P3HT ist es semikristallin, die Morphologie in Polymer:Fulleren-Mischungen kann jedoch nahezu beliebig durch Seitenkettenvariation und ternäre Polymermischungen mit verschiedenen Seitenketten variiert werden, was es zu einem sehr interessanten Polymer für die Grundlagenforschung macht [48, 49]. Der Zusatz *ab* bezeichnet ein spezifisches Derivat des AnE-PVs mit linearen Seitenketten an der PPE-Gruppe (Poly(p-phenylen-ethynylen)) und verzweigten Seitenketten an der PPV-Gruppe (Poly(p-phenylen-vinyl)). Die hohen Grenzflächenenergien in Mischungen mit PCBM verursachen allerdings einen repulsiven Charakter sodass dieses Materialsystem zu starken Entmischung von Donor- und Akzeptorphasen neigt. Die Strukturformel von AnE-PVab ist in Abbildung 2.9 gezeigt.



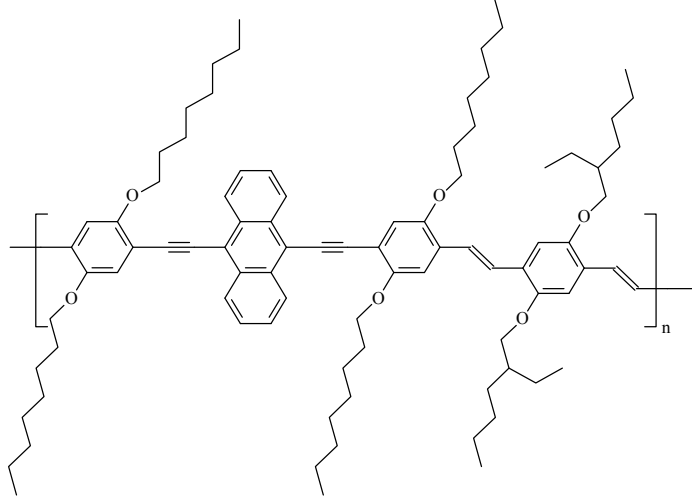


Abb. 2.9: Chemische Struktur von AnE-PVab.

## 2.3 *JV*-Kennlinien und Ersatzschaltbildbeschreibung

Die Charakterisierung der photovoltaischen Eigenschaften von Solarzellen erfolgt generell durch Messung von deren Strom-Spannungs-Kennlinie (*IV*-Kennlinie) unter einem simulierten AM1.5 Spektrum eines Sonnensimulators. Der Luftmassenindex (englisch *air mass*, **AM**) ist dabei ein Maß für die Strecke, die das Sonnenlicht durch die Erdatmosphäre zurückgelegt hat, normiert auf den kürzesten Weg unter senkrechter Einstrahlung [50]. Die AM1.5 Bedingung repräsentiert dann einen Einstrahlwinkel von 48.2° bei einer Strahlungsleistung von 100 mW/cm<sup>2</sup>.

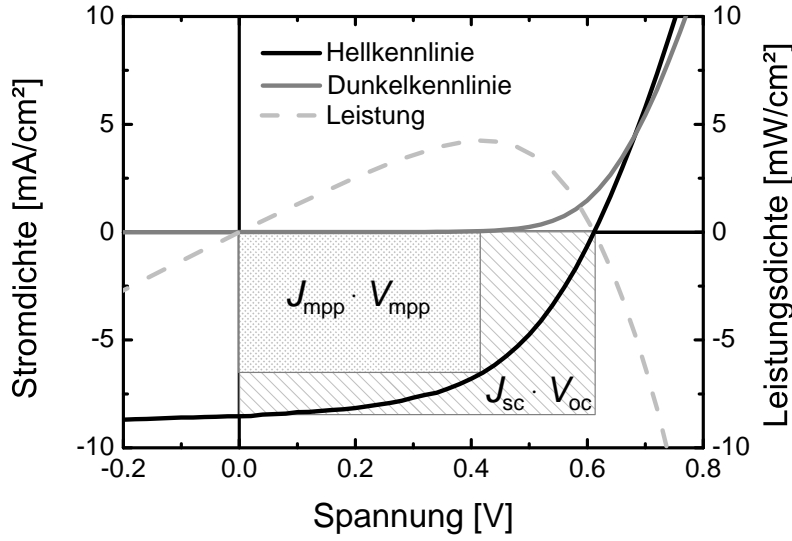
Da keine Vorgaben für die Normfläche einer Polymer-Solarzelle existieren, wird typischerweise nicht die gemessene *IV*-Kennlinie diskutiert, sondern die *JV*-Kennlinie, d.h. die Stromdichten-Spannungs-Kennlinie, wobei die Stromdichte  $J = I/A$  aus der Zellfläche  $A$  berechnet wird. Der Leser dieser Arbeit sei daher darauf hingewiesen, dass der Wechsel zwischen *IV* und *JV* an einigen Stellen dieser Arbeit keineswegs beliebig ist. Stattdessen resultiert dieser Wechsel aus der Unterscheidung zwischen der Messung einer *IV*- und der Diskussion einer *JV*-Kennlinie.

Eine beispielhafte *JV*-Kennlinie ist in Abbildung 2.10 zusammen mit den wesentlichen photovoltaischen Parametern dargestellt. Der Füllfaktor  $FF$  einer Kennlinie ist definiert durch

$$FF = \frac{J_{\text{mpp}} V_{\text{mpp}}}{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}} \quad (2.3)$$

wobei  $J_{\text{mpp}}$  und  $V_{\text{mpp}}$  Stromdichte und Spannung am Arbeitspunkt der maximalen Leistungsabgabe sind. Die Kenngröße der photovoltaischen Energiekonversionseffizienz ist der Wirkungsgrad  $\eta$ , welcher durch das Verhältnis aus produzierter elektrischer Nutzleistung und eingestrahelter optischer Leistung definiert ist:

$$\eta = \frac{P_{\text{Nutz}}}{P_{\text{Ein}}} = \frac{I_{\text{mpp}} V_{\text{mpp}}}{A \cdot 100 \text{ mW/cm}^2} = \frac{J_{\text{mpp}} V_{\text{mpp}}}{100 \text{ mW/cm}^2} = \frac{FF \cdot J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{100 \text{ mW/cm}^2} \quad (2.4)$$

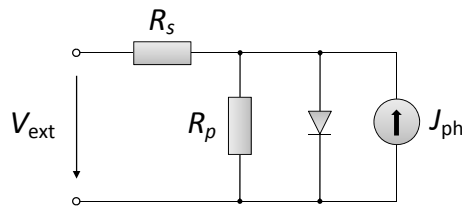


**Abb. 2.10:** Stromdichten-Spannungs-Kennlinien einer Polymer-Solarzelle mit und ohne Beleuchtung. Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  und der Arbeitspunkt mit höchster Leistungsabgabe ( $V_{mpp}$  und  $J_{mpp}$ ) sind anhand der Flächen markiert. Das Verhältnis der Fläche  $V_{mpp} \cdot J_{mpp}$  zu der Fläche  $V_{oc} \cdot J_{sc}$  definiert den Füllfaktor  $FF$ .

Das typische Ersatzschaltbild einer Polymer-Solarzelle ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Das Kernelement der Darstellung, die Diode, basiert auf der Shockley-Gleichung

$$J(V) = J_s \cdot \left[ \exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right], \quad (2.5)$$

wobei  $J_s$  die Sättigungsstromdichte ist,  $n$  der Diodenidealitätsfaktor und  $V_{th} = \frac{k_B T}{q}$  die thermische Spannung mit der Boltzmannkonstanten  $k_B$  und der Diodentemperatur  $T$ . Der Diodenidealitätsfaktor  $n \neq 1$  dient der Anpassung der Kennlinie an injektionsabhängige Rekombinations- und Generationsprozesse von Ladungsträgern. Siliziumsolarzellen werden klassisch durch ein Zweioden-Modell beschrieben, in welchem die erste Diode nur strahlende Band-zu-Band Rekombinationsprozesse zulässt, deren Rekombinationsrate proportional zu  $\exp(V/V_{th})$  ist, womit der Idealitätsfaktor  $n = 1$  wird. Die zweite Diode beschreibt strahlungslose Störstellenrekombination durch den Shockley-Read-Hall-Mechanismus mit dem Rekombinationsstrom  $J_s(V) \exp(V/V_{th}) = J_{s,0} \exp(V/(nV_{th}))$  mit  $n = 2$  [51, 52]. Für das typisch verwendete Eindioden-Modell ergibt sich daraus ein Idealitätsfaktor  $n = 1.2$ , der häufig als Maß für das Verhältnis zwischen Band-zu-Band- und Störstellenrekombination herangezogen wird.



**Abb. 2.11:** Das Eindioden-Modell als Ersatzschaltbild einer Polymersolarzelle.

Um Gleichung (2.5) direkt an experimentell gemessene  $IV$ -Kennlinien anpassen zu können, muss zuerst eine Ergänzung um parasitäre Effekte entsprechend des Ersatzschaltbildes in Abbildung 2.11 vorgenommen werden. Diese Effekte werden beschrieben indem ein Parallelwiderstand  $R_p$  und ein Serienwiderstand  $R_s$  eingefügt werden. Idealerweise sollte  $R_p$ , der die Shuntleitfähigkeit der Solarzelle und Leckströme repräsentiert, möglichst groß sein, während  $R_s$  möglichst gering sein soll. Einflussgrößen auf den  $R_s$  sind Kontaktwiderstände jeder Grenzfläche in Abbildung 2.5, die Leitfähigkeit der Aktivschicht sowie die Flächenwiderstände der Elektroden. Wird die Probe beleuchtet, wird die Hellkennlinie unter Annahme des Superpositionsprinzips durch Subtraktion der lichtgenerierten Photostromdichte  $J_{ph}$  von der Dunkelkennlinie beschrieben [53].

Mit den diskutierten Änderungen ergibt sich Gleichung (2.5) zu [21, 53]:

$$J(V) = J_s \cdot \left[ \exp \left( \frac{V - JR_s}{nV_{th}} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{ph}. \quad (2.6)$$

Da sich die  $JV$ -Kennlinien organischer Dioden bzw. Solarzellen ähnlich verhalten wie die eines klassischen pn-Übergangs, wird Gleichung (2.6) ebenso zur Beschreibung organischer Solarzellen verwendet, obwohl die darin verwendeten Parameter keine eindeutige physikalische Bedeutung besitzen [54]. Die Interpretation hinsichtlich konkreter Verlustkanäle kann daher nur spekulativ erfolgen. Der aus  $JV$ -Kurven bestimmte Idealitätsfaktor kann beispielsweise nicht als eindeutiges Maß für das Verhältnis von Band-zu-Band- und Störstellenrekombination genutzt werden. So zeigten Untersuchungen des Transportverhaltens unbeleuchteter organischer Dioden mit jeweils nur einer Ladungsträgersorte, dass der Idealitätsfaktor aufgrund von energetisch tiefen Fallenzuständen von eins abweicht, obwohl nominell keine Rekombination auftreten sollte [55, 56]. Zudem wird die korrekte Bestimmung anhand der unbeleuchteten  $JV$ -Kennlinie durch den Einfluss von Serien- und Parallelwiderständen erschwert, sodass ebenso unter Abwesenheit von Störstellenrekombination häufig eine Idealität größer eins ausgewertet wird [57]. Anstelle des Idealitätsfaktors der  $JV$ -Kennlinie einer unbeleuchteten Diode wird häufig der Idealitätsfaktor der intensitätsabhängigen Leerlaufspannung diskutiert [58]. Da unter Leerlaufbedingungen kein externer Strom fließt, ist die Methode frei von Serienwiderstandseinflüssen, jedoch nicht von Einflüssen des Parallelwiderstands. Da darüber hinaus über einen weiten Bereich von ladungsträgerkonzentrationsabhängigen Rekombinationsmechanismen gemittelt wird, kann selbst in Systemen mit dominanter Störstellenrekombination ein Idealitätsfaktor  $n = 1$  ermittelt werden [57].

## 2.4 Definitionen und Einheiten von Widerständen

Wie bereits erwähnt besteht der zusammengefasste Serienwiderstand einer Solarzelle aus zahlreichen Komponenten. Zahlreich sind ebenfalls die Einheiten, durch die ein Widerstand angegeben werden kann. Da in dieser Arbeit verschiedene Widerstands-Beschreibungen

mit ihren entsprechenden Einheiten genutzt werden, sollen diese Beschreibungen hier kurz zusammengefasst werden.

### Ohmscher Widerstand $r$ [ $\Omega$ ]

Ein ohmscher Widerstand ist ein von Spannung und Stromstärke unabhängiger elektrischer Widerstand, dessen Wert  $r$  über das Ohmsche Gesetz aus dem Spannungsabfall  $V$  über dem Widerstand aufgrund eines fließenden Stromes  $I$  definiert ist:

$$r = \frac{V}{I}. \quad (2.7)$$

### Flächenunabhängiger Widerstand $R$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]

Der elektrische Widerstand einer Solarzelle hängt nach Gleichung (2.7) von der Solarzellenfläche ab. Um auch Serienwiderstände von Solarzellen mit verschiedenen Flächen vergleichen zu können, wird typischerweise ein Widerstand verwendet, der auf eine Referenzfläche bezogen wird. Durch Verwendung der Stromdichte anstelle des Stromes ist diese Referenzfläche die Solarzellenfläche  $A_{\text{Zelle}} = lb$  und der flächenunabhängige Widerstand

$$R = \frac{V}{J} = \frac{V}{I} \cdot A_{\text{Zelle}} = \frac{V}{I} \cdot lb \quad (2.8)$$

hat die Einheit [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]. In dieser Arbeit wird stets der flächenunabhängige Widerstandswert angegeben.

### Spezifischer Widerstand $\rho$ [ $\Omega \text{ cm}$ ]

Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist eine temperaturabhängige Materialkonstante und kann aus der Messung des Widerstands eines Leiterstücks mit bekannter Querschnittsfläche  $A$  und Länge  $l$  bestimmt werden:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l}. \quad (2.9)$$

Die Einheit [ $\Omega \text{ cm}$ ] ergibt sich aus der dimensionsbezogenen Kürzung von [ $\Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ ].

### Flächenwiderstand $R_{\square}$ [ $\Omega/\square$ ]

Der Flächenwiderstand  $R_{\square}$  beschreibt den Widerstand einer elektrisch leitfähigen Schicht, die senkrecht zu ihren Stirnflächen von einem parallel zur Schicht fließendem elektrischen Strom durchflossen wird. Diese Beschreibung wird typischerweise genutzt, um den lateralen Stromtransport in dünnen Schichten zu beschreiben. Der Flächenwiderstand hängt nur von der Länge  $l$  und der Breite  $b$  der Schicht ab:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = R \cdot \frac{b}{l}, \quad (2.10)$$

die Dicke  $d$  der Schicht ist bereits in  $R_{\square}$  enthalten. Da die Einheit formal identisch mit der des elektrischen Widerstandes  $r$  ist, wird  $R_{\square}$  zur besseren Unterscheidung mit der Einheit  $\Omega/\square$  angegeben.

### Übersicht

In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Widerstandsdefinitionen mit ihren Einheiten und Umrechnungsformeln zusammengefasst.

**Tab. 2.1:** Übersicht über die verschiedenen Widerstandsdefinitionen.

Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit	Umrechnung
Widerstand	$r$	$[\Omega]$	$r = \rho \frac{l}{db}$ $r = R_{\square} \frac{l}{b}$ $r = \frac{R}{lb}$
flächenunabhängiger Widerstand	$R$	$[\Omega \text{ cm}^2]$	$R = rlb$
spezifischer Widerstand	$\rho$	$[\Omega \text{ cm}]$	$\rho = rd \frac{b}{l}$ $\rho = R_{\square} d$
Flächenwiderstand	$R_{\square}$	$[\Omega/\square]$	$R_{\square} = r \frac{b}{l}$ $R_{\square} = \frac{\rho}{d}$

## 2.5 Generalisierte Beschreibung von Solarzellen

Eine verallgemeinerte Beschreibung von Solarzellen ist nicht nur wünschenswert sondern dient dem Verständnis durch Reduktion überzähliger Modellvorstellungen. In seinem Buch „Physik der Solarzellen“ führt Peter Würfel eine solche verallgemeinerte Beschreibung ein. Diese beruht auf den Prinzipien der Thermodynamik und kann ebenso zur Beschreibung exzitonischer, z.B. organischer, Solarzellen genutzt werden [59]. Darüber hinaus werden wir in Abschnitt 2.6.2 sehen, dass diese Beschreibung nicht nur für die Operation als Solarzelle verwendet werden kann, sondern ebenfalls für z.B. den elektrisch getriebenen Betriebsmodus einer Leuchtdiode.

Das grundlegende Wirkungsprinzip einer Solarzelle wird in dieser Beschreibung auf den Gradienten des elektrochemischen Potentials zurückgeführt [50]. In der Halbleiterphysik wird dieses Potential üblicherweise als Fermi-Energie  $E_F$  bezeichnet. Zunächst sollen aber die in der Solarzelle stattfindenden Einzelprozesse betrachtet werden. Wird die Solarzelle mit Licht angeregt, werden in ihr Exzitonen erzeugt, deren Energiespektrum dem Strahlungsspektrum der Anregungslichtquelle zunächst identisch ist. Innerhalb weniger Pikosekunden relaxieren die Exzitonen und geben ihre Überschussenergie durch Anregung von

Phononen an den umgebenden Festkörper ab. Die Energierelaxationrate ist damit deutlich größer als die Rekombinationsrate, sodass sich eine separate Gleichgewichtsbesetzung der Elektronen bzw. Löcher als voneinander unabhängige Spezies innerhalb des Leitungs- bzw. Valenzbandes einstellt. Gleichgewicht bedeutet an dieser Stelle, dass sich beide Spezies bezüglich der Übergänge zwischen erlaubten Zuständen innerhalb ihres jeweiligen Bandes im chemischen Gleichgewicht befinden. Da diese Besetzungen vom thermischen Gleichgewicht abweichen, lassen sie sich nicht länger durch ein einziges Fermi-Niveau beschreiben. Formal können aber Quasi-Fermi-Niveaus  $E_{F,e}$  und  $E_{F,h}$  für Elektronen und Löcher eingeführt werden. Die Differenz dieser Niveaus ergibt dann das elektrochemische Potential

$$\Delta E_{e,h} = E_{F,e} - E_{F,h}. \quad (2.11)$$

Um die chemische Energie der Quasi-Fermi-Niveaus in elektrische Energie umzuwandeln, müssen als nächstes die generierten Ladungsträger zu ihren jeweiligen elektrischen Kontakten geleitet werden. Die Ladungsträgerströme

$$j_e = \mu_e n_e \nabla E_{F,e} \quad \& \quad j_h = \mu_h n_h \nabla E_{F,h} \quad (2.12)$$

werden dabei durch die Gradienten der jeweiligen Quasi-Fermi-Niveaus bestimmt und fassen Drift- und Diffusionsströme zusammen (vgl. mit Gleichung (2.2)).  $\mu_e$  bzw.  $\mu_h$  bezeichnen hier die Elektronen- bzw. Löchermobilität und  $n_e$  bzw.  $n_h$  die Elektronendichte

$$\begin{aligned} n_e &= \int_{E_C}^{\infty} \frac{D_C(E)}{\exp\left(\frac{E - E_{F,e}}{k_B T}\right) + 1} dE \\ &\approx N_C \exp\left(\frac{E_{F,e} - E_C}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

bzw. Löcherdichte

$$\begin{aligned} n_h &= \int_{-\infty}^{E_V} \frac{D_V(E)}{\exp\left(\frac{E_{F,h} - E}{k_B T}\right) + 1} dE \\ &\approx N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{F,h}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

mit der Leitungs- bzw. Valenzbandkante  $E_C$  bzw.  $E_V$ , den Zustandsdichten  $D_C$  bzw.  $D_V$  und den effektiven Zustandsdichten im Leitungsband  $N_C$  und im Valenzband  $N_V$ .

Als Voraussetzung für einen effektiven Transport entlang dieser Gradienten beschreibt Würfel die Kontaktbereiche als selektive Membranen [50]. Die Elektronentransportschicht soll also Elektronen möglichst gut durchlassen und Löcher möglichst reflektieren und umgekehrt. Ist die Semipermeabilität der Kontaktbereiche gegeben, ergibt sich schließlich die Leerlaufspannung direkt aus dem elektrochemischen Potential:

$$V_{oc} = \frac{\Delta E_{e,h}}{q} \quad (2.15)$$

## 2.6 Lumineszenz

### 2.6.1 Anregungsmodi

Die optische Strahlung, die ein System beim spontanen Übergang von einem angeregten elektronischen Zustand in einen energetisch niederen Zustand abgibt, wird allgemein als Lumineszenz bezeichnet. In einem Halbleiter tritt Lumineszenz als Folge strahlender Rekombination angeregter Elektronen auf. Generell kann man zwischen zwei Arten der Anregung des Elektronensystems unterscheiden:

#### **Optische Anregung - Photolumineszenz**

Der Halbleiter wird hierbei beleuchtet und befindet sich damit im angedachten Betriebsmodus einer Solarzelle. Das Elektronensystem wird durch den inneren photoelektrischen Effekt als Konsequenz der Bestrahlung mit Licht angeregt. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, führt die Anregung eines organischen Moleküls zur Bildung von Exzitonen, also gebundenen Elektron/Loch-Paaren, deren Dissoziationsrate aufgrund großer Bindungsenergien vernachlässigbar klein gegenüber der Rekombinationsrate ist. Die Gesamtheit der Photonen, die bei strahlenden Rekombinationsprozessen emittiert werden, wird als Photolumineszenz bezeichnet.

Befindet sich eine Akzeptorphase innerhalb der Diffusionslänge der optisch generierten Exzitonen, kann es durch Elektronentransfer zur Exzitonendissoziation und Bildung eines Ladungstransferkomplexes kommen. Abgesehen von stark ungeordneten Systemen [60] lässt sich mit einfachen Mitteln meist keine strahlende Rekombination von optisch generierten Ladungstransferkomplexen beobachten. Photolumineszenzstrahlung stammt daher hauptsächlich von diffusionslängenlimitierten Exzitonen und wird daher in der spektroskopischen Charakterisierung häufig zur Untersuchung der Mischungsmorphologie und Elektronentransfereffizienz genutzt [17, 61].

#### **Elektrische Anregung - Elektrolumineszenz**

Bei dieser Anregungsmethode wird eine externe Spannung in Durchlassrichtung an die Probe angelegt und Ladungsträger in den Halbleiter injiziert. Konkret werden Elektronen über die Kathode meist in die Akzeptorphase und Löcher entsprechend in die Donorphase injiziert. Gelangt ein Ladungsträger einer Spezies in den Coulombradius eines Ladungsträgers der anderen Spezies, können beide miteinander rekombinieren. Bei typischen Mischungsverhältnissen und Morphologien von Polymer:Fulleren-Solarzellen findet die strahlende Rekombination maßgeblich über ein Ladungstransferexziton an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche statt. Analog zur Photolumineszenz wird die Gesamtheit der emittierten Photonen als Elektrolumineszenz bezeichnet.

### 2.6.2 Theoretische Beschreibung

In Abschnitt 2.5 wurde das elektrochemische Potential als Konsequenz eines Nichtgleichgewichtszustandes eingeführt. Gedanklich wurde das Nichtgleichgewicht dabei durch Beleuchtung, d.h. durch optische Anregung induziert. Das elektrochemische Potential bzw. die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus beschreibt jedoch einen allgemeinen Fall des Nichtgleichgewichts aufgrund einer äußeren Störung, unabhängig davon, ob es sich um eine optische oder auch elektrische Anregung handelt. Durch Bezug auf das elektrochemische Potential ist Peter Würfel so auch eine Verallgemeinerung des Planckschen Strahlungsgesetzes gelungen. Da diese Verallgemeinerung die wesentliche Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten quantitativen Lumineszenzmethoden darstellt, sollen deren Grundlagen hier erläutert werden. Ausführliche Betrachtungen kann man in [62] und [63] finden.

Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die spektrale Energiedichte des thermischen Strahlungsfeldes eines Strahlungshohlraums bzw. schwarzen Körpers. Sowohl die Intensität als auch das Spektrum der durch Photonenemission abgegebenen thermischen Strahlung hängen dabei einzig von der Temperatur des Strahlungshohlraums ab. Nicht-thermische Strahlung, wie z.B. Lumineszenz, wurde in der Literatur analog zur Schwarzkörperstrahlung thermodynamisch behandelt. Anstelle der realen Temperatur des Emitters musste dazu jedoch eine effektive Temperatur eingeführt werden, die der Temperatur eines schwarzen Körpers entspricht, der innerhalb eines vorgegebenen spektralen Intervalls thermische Strahlung der gleichen Intensität emittiert. Diese effektive Temperatur besitzt jedoch keine messbare physikalische Relevanz in nicht-thermischen Emitttern. In der Beschreibung von Lasern, deren Funktionsprinzip auf der Besetzungsinversion beruht, führte dieser Ansatz häufig sogar zu negativen absoluten effektiven Temperaturen [62]. Durch Einbeziehung des chemischen Potentials des Photonengases gelang Würfel schließlich die einheitliche Beschreibung thermischer und nicht-thermischer Strahler.

Zur Betrachtung der Lumineszenz eines Halbleiters wird also ein chemisches Potential für ein Photonengas eingeführt, welches mit zwei Fermi-Gasen wechselwirkt, die aufgrund einer externen Anregung untereinander nicht im chemischen Gleichgewicht stehen. Diese Fermi-Gase sind die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband, und das chemische Potential entspricht der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (vgl. mit Abschnitt 2.5). Bei der Betrachtung der Wechselwirkung mit Licht gilt für jede Photonenenergie  $E_\nu$  das Ratengleichgewicht zwischen spontaner Emission  $r_{\text{sp}}(E_\nu)$ , stimulierter Emission  $r_{\text{st}}(E_\nu)$  sowie Absorption  $r_{\text{abs}}(E_\nu)$ :

$$r_{\text{abs}}(E_\nu) = r_{\text{sp}}(E_\nu) + r_{\text{st}}(E_\nu). \quad (2.16)$$

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht und Materie können diese Raten wie nachfolgend aufgelistet beschrieben werden [62], mit der Photonendichte  $n_\nu(E_\nu)$ , dem Übergangsmatrixelement  $M(\epsilon, E_\nu)$  für einen optischen Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband sowie den Elektronen- bzw. Löcherdichten  $N_e(E)$  und  $N_h(E)$ .



- Die Absorptionsrate für Photonen muss proportional zur Photonendichte sein ebenso wie zu den Paaren an besetzten Zuständen im Valenzband und freien Zuständen im Leitungsband, die sich um die Photonenergie  $E_\nu$  unterscheiden. Es folgt

$$r_{\text{abs}}(E_\nu) = n_\nu(E_\nu) \int_0^\infty M(\epsilon, E_\nu) N_e(\epsilon) N_h(\epsilon + E_\nu) d\epsilon. \quad (2.17)$$

- In der stimulierten Emission löst ein eingestrahktes Photon den Übergang vom Leitungs- in das Valenzband aus. Die Rate der stimulierten Emission muss daher ebenfalls proportional zur Photonendichte und zu den Paaren an besetzten Zuständen im Leitungsband und freien Zuständen im Valenzband sein

$$r_{\text{st}}(E_\nu) = n_\nu(E_\nu) \int_0^\infty M(\epsilon, E_\nu) N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.18)$$

- Die Rate der spontanen Emission von Photonen muss proportional zur Dichte der gleichen Zustände sein, die stimuliert emittieren können, gleichzeitig aber auch zur Zustandsdichte  $D_\nu(E_\nu)$  des Photonengases

$$r_{\text{sp}}(E_\nu) = D_\nu(E_\nu) \int_0^\infty M(\epsilon, E_\nu) N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.19)$$

Aus dem Ratengleichgewicht in Gleichung (2.16) lässt sich nun die Photonendichte bestimmen:

$$n_\nu(E_\nu) = D_\nu(E_\nu) \frac{\int_0^\infty M(\epsilon, E_\nu) N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^\infty M(\epsilon, E_\nu) N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon) \left( \frac{N_e(\epsilon) N_h(\epsilon + E_\nu)}{N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon)} - 1 \right) d\epsilon}. \quad (2.20)$$

Werden die Ladungsträgerkonzentrationen in dem eingeklammerten Term im Nenner ausgeschrieben, erhält man den Ausdruck

$$\frac{N_e(\epsilon) N_h(\epsilon + E_\nu)}{N_e(\epsilon + E_\nu) N_h(\epsilon)} - 1 = \exp\left(\frac{E_\nu - \Delta E_{e,h}}{k_B T}\right) - 1. \quad (2.21)$$

Da dieser Ausdruck nicht länger von der Energie  $\epsilon$  abhängt, vereinfacht sich Gleichung (2.20) zu

$$n_\nu(E_\nu) = D_\nu(E_\nu) \frac{1}{\exp\left(\frac{E_\nu - \Delta E_{e,h}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.22)$$

Die spektrale Photonendichte ist also das Produkt der Zustandsdichte des Photonengases und eines Bose-Einstein-Terms, der nun um das chemische Potential der Photonen erweitert ist. Um nun von der Photonendichte im betrachteten Volumenelement auf die Rate der spontanen Emission zu schließen, wird das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz, d.h. das

Gleichgewicht zwischen Emissions- und Absorptionsrate eines nicht-schwarzen Strahlers im thermischen Gleichgewicht mit einem schwarzen Strahler, genutzt. Mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(E_\nu)$  und der Photonenstromdichte  $j_\nu(E_\nu)$  ergibt sich dann

$$r_{\text{sp}}(E_\nu) = \alpha(E_\nu)j_\nu(E_\nu). \quad (2.23)$$

Mit der spektralen Photonendichte  $n_\nu(E_\nu)$  gilt nun

$$j_\nu(E_\nu) = \frac{c}{\kappa} n_\nu(E_\nu), \quad (2.24)$$

für das betrachtete Volumenelement des Mediums mit Brechungsindex  $\kappa$ . Mit der Zustandsdichte  $D_\nu(E_\nu) = \frac{\kappa^3 E_\nu^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$  des Photonengases ergibt sich schließlich die Rate der spontanen Emission zu

$$r_{\text{sp}}(E_\nu) = \frac{\kappa^2 E_\nu^2}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{\alpha(E_\nu)}{\exp\left(\frac{E_\nu - \Delta E_{\text{e,h}}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.25)$$

Basierend auf Formel (2.25) kann nun der in bildgebenden Lumineszenzmessungen detektierte Photonenstrom der Solarzelle unter einer stationären Anregung durch eine äußere Spannung beschrieben werden. Die weiterführende Modellierung für orts aufgelöste Messungen wird in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die der Arbeit zu Grunde liegenden Methoden vorgestellt. Dabei werden sowohl die experimentellen Grundlagen der aufgebauten und verwendeten Messplätze als auch die theoretischen Grundlagen der jeweiligen Messsignale erarbeitet.

### 3.1 *IV*-Charakterisierung

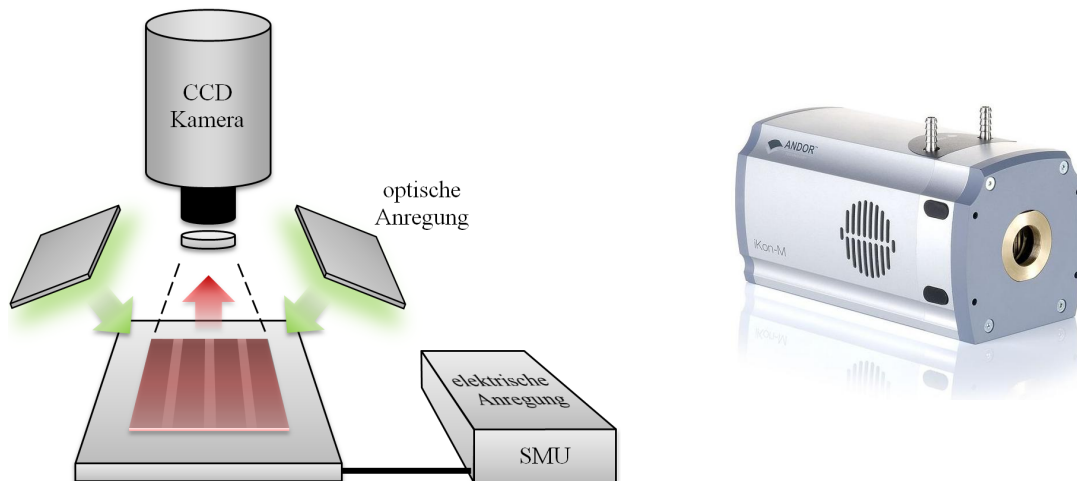
Alle Solarzellen werden standardmäßig sowohl ohne Beleuchtung, d.h. zur Aufnahme der Dunkelkennlinie, als auch unter Beleuchtung zur Messung der Hellkennlinie charakterisiert. Zur Erzeugung eines sonnenähnlichen Spektrums der Klasse A [64] wird ein Sonnensimulator der Firma Solar Light Co. mit einer Bestrahlungsstärke von etwa  $100 \text{ mW/cm}^2$  verwendet. Durch Beaufschlagung der Solarzelle mit einer definiert steigenden Spannung (*source*) und gleichzeitiger Messung des zwischen den Kontakten der Solarzelle fließenden Stromes (*measure*) werden die *IV*-Kennlinien unter Einsatz einer Keithley 2400 Quellen- und Messeinheit (englisch *source measurement unit*, **SMU**) aufgenommen. Zur Ansteuerung der SMU sowie zum Auslesen und Auswerten der Kennlinie wurde ein LabVIEW-Programm entwickelt. Die photovoltaischen Parameter wurden im Abschnitt 2.3 erläutert und werden automatisch berechnet.

### 3.2 Bildgebende Lumineszenzdetektion

#### 3.2.1 Messprinzip und experimenteller Aufbau

Die bildgebende Lumineszenzdetektion basiert auf der Messung der vom organischen Halbleiter emittierten Lumineszenzstrahlung mit einer hochempfindlichen Silizium-CCD-Kamera (englisch *charge-coupled device*) im Ortsraum; die gewonnene Information lässt sich damit direkt als Bild auslesen. Ein Schema des Messprinzips und die verwendete Kamera sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei der Kamera handelt es sich um die iKon-M DU934N-BRD des Herstellers Andor [65]. Der darin verwendete CCD-Chip ist durch eine hohe Quanteneffizienz von maximal  $\approx 90 \%$  ausgezeichnet, die durch eine tiefe Verarmungszone und rückseitige Beleuchtung erreicht wird [66]. Der Chip befindet sich in einer evakuierten Kammer und wird thermoelektrisch typisch auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt, um das thermische Rauschen zu reduzieren.

Für die Aufnahme von Elektrolumineszenzbildern (englisch *electroluminescence imaging*, **ELI**) wird ein konstanter Strom bei angelegter positiver Spannung auf die Zelle aufgeprägt.



**Abb. 3.1:** Links: Schematischer Aufbau des Lumineszenz-Messplatzes. Rechts: Fotografie der verwendeten Andor iKon-M CCD-Kamera (entnommen aus [65]).

Die dabei injizierten Ladungsträger bewirken einen Strom durch die Solarzelle und können innerhalb der Aktivschicht strahlend rekombinieren.

Für die Aufnahme von Photolumineszenzbildern (englisch *photoluminescence imaging*, **PLI**) wird der organische Halbleiter optisch angeregt. Zur optischen Anregung wurde eine Beleuchtungseinheit basierend auf LED-Feldern entwickelt, die eine homogene Ausleuchtung auf einer Fläche von  $20\text{ cm}^2 \times 20\text{ cm}^2$  bei den Wellenlängen  $\lambda_{\text{LED}} = 470\text{ nm}$ ,  $630\text{ nm}$  und  $780\text{ nm}$  ermöglicht. Durch Absorption der Anregungsstrahlung werden nun Exzitonen generiert, die anschließend strahlend, d.h. unter Emission von Photolumineszenzstrahlung, rekombinieren können. Um das Anregungslicht für den Detektor zu blockieren, wird ein passendes optisches Langpassfilter vor das Objektiv der Kamera gebracht.

#### 3.2.2 Grundlagen des CCD-Sensors

Da der CCD-Sensor der funktionelle Hauptbestandteil des Messplatzes ist, wird zunächst dessen grundlegende Funktionsweise erläutert. Außerdem soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass Willard Boyle und George E. Smith für die Erfindung des CCDs mit dem Nobelpreis für Physik im Jahr 2009 ausgezeichnet wurden [67].

##### Aufbau und Funktionsweise

CCD-Bildsensoren bestehen aus einer Matrix von meist MIS-strukturierten (englisch *metal insulator semiconductor*) Fotodioden. Über einem großflächigen p-dotierten Halbleiter<sup>1</sup>, hier Silizium, befindet sich dabei eine transparente isolierende Schicht, z.B.  $\text{SiO}_2$ , auf der optisch transparente Elektroden in einem regelmäßigen Gitter angebracht sind. Wird zwischen einem Teil der Elektroden und dem Halbleiter eine Spannung angelegt, bildet sich ein regelmäßiges Gitter von Potentialtöpfen aus. Die elektrischen Felder sorgen dann für eine Verdrängung der Majoritätsladungsträger, bei einer p-dotierten Basis sind das die

<sup>1</sup>In der ersten Realisierung in den Bell Labs wurde n-dotiertes Silizium verwendet [68].

Löcher, an der Oberfläche des Basismaterials, wodurch sich eine Verarmungszone ausbildet [69].

Wird der CCD-Sensor nun beleuchtet, so werden aufgrund des inneren photoelektrischen Effekts Ladungsträgerpaare generiert. Aufgrund des elektrischen Feldes werden die Löcher aus der Verarmungszone verdrängt, die Elektronen werden jedoch in der Verarmungszone festgehalten [70].

Zum Auslesen des Sensors werden die Spannungen an den Elektroden so moduliert, dass die in den Potentialtöpfen gesammelten Elektronen schrittweise verschoben werden. Am Rand des CCDs befindet sich ein Ausleseregister welches zusammen mit dem Analog/Digital-Wandler nacheinander die Ladungsmenge jedes Potentialtopfes als Digitalwert, auch als „Count“, kurz ct, bezeichnet, ausgibt [66].

Die spektrale Empfindlichkeit bzw. Quanteneffizienz des CCD-Sensors  $Q_{\text{CCD}}(E)$  hängt von dem Absorptionsvermögen des verwendeten Halbleitermaterials und der Reflektivität der Oberfläche ab. Da es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt, muss die Verarmungszone möglichst tief sein (z.B. durch Erhöhung der Elektrodenspannung) um eine hohe Absorption auch für langwelliges Licht mit entsprechend hoher Absorptionslänge zu erreichen. Das dann vergrößerte Volumen der Verarmungszone sorgt gleichzeitig für einen erhöhten Dunkelstrom, welcher durch eine zusätzliche Kühlung des CCD-Sensors kompensiert werden muss.

Um Absorptionsverluste in den Elektroden auf der Vorderseite des CCD-Sensors zu vermeiden, kann dieser umgedreht und rückseitig beleuchtet werden, wodurch die Quanteneffizienz um über 50% gesteigert werden kann [66]. Damit die optische Ladungsträgergeneration innerhalb der Potentialtöpfe geschieht, muss bei rückseitig beleuchteten CCD-Sensoren die Dicke des Halbleitersubstrats entsprechend reduziert werden. Technisch erfolgt dies bislang durch einen nachträglichen Materialabtrag an fertig prozessierten CCDs, wodurch deren Fertigungsprozess deutlich verteuert wird.

### Rauscheinflüsse und Signal-Rausch-Verhältnis

Die Bildqualität wird maßgeblich durch das Signal-Rausch-Verhältnis (englisch *signal-to-noise ratio*, **SNR**) beeinflusst. Die Signalstärke  $S$ , ausgedrückt als Anzahl an Photoelektronen, kann durch den Photonenstrom  $P$  auf ein Pixel des CCD-Sensors während der Integrationszeit  $t$  wie folgt dargestellt werden [66]:

$$S = Q_{\text{CCD}}(E)Pt. \quad (3.1)$$

Die Intensität des Rauschens wird durch drei Einflussfaktoren bestimmt [71]:

- Signalrauschen  $\delta_{\text{signal}}$ : Da die Photonen mit konstanter Rate und unabhängig voneinander eintreffenden, genügt deren Signal einer Poissonverteilung. Die Standardabweichung entspricht also der Standardabweichung der Poissonverteilung:  $\delta_{\text{signal}} = \sqrt{S} = \sqrt{Q_{\text{CCD}}(E)Pt}$ .

- Dunkelstromrauschen  $\delta_{\text{dark}}$ : Auch ohne Lichteinwirkung werden Ladungsträger thermisch angeregt. Die in der Verarmungszone angeregten Minoritätsladungsträger tragen als Dunkelstrom  $N_{\text{dark}}$  ebenfalls zum Signal eines Pixels bei. Die Rate der thermischen Anregung ist neben der Bandlücke des Halbleiters und dem Volumen der Verarmungszone exponentiell von der Sensortemperatur abhängig. Da auch diese Anregungsprozesse unkorreliert erfolgen, beträgt das Dunkelstromrauschen  $\delta_{\text{dark}} = \sqrt{N_{\text{dark}} t}$ .
- Ausleserauschen  $\delta_{\text{readout}}$ : Das Verschieben der Photoelektronen zu den Ausleseregistern und deren Digitalisierung erzeugt ebenfalls ein Rauschsignal. Dieses hängt von der Rate, mit welcher der Sensor ausgelesen wird, ab und besitzt einen spezifischen Wert  $\delta_{\text{readout}}$ .

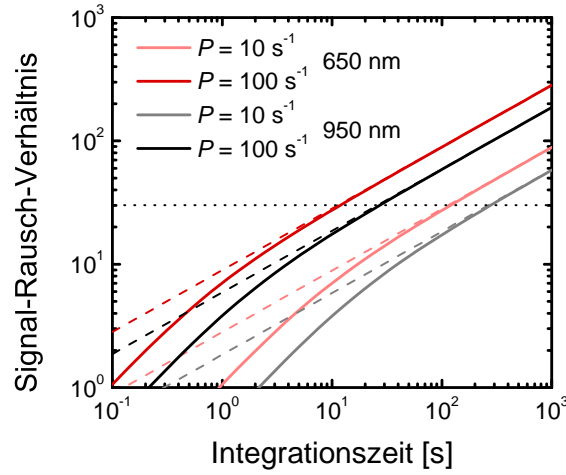
Da alle Prozesse unabhängig voneinander auftreten, erhält man eine Gesamtrauschintensität von

$$N = \sqrt{\delta_{\text{signal}}^2 + \delta_{\text{dark}}^2 + \delta_{\text{readout}}^2} = \sqrt{(Q_{\text{CCD}}(E)P + N_{\text{dark}})t + \delta_{\text{readout}}^2}. \quad (3.2)$$

Das Signal-Rausch-Verhältnis ergibt sich damit zu

$$\frac{S}{N} = \frac{Q_{\text{CCD}}(E)Pt}{\sqrt{(Q_{\text{CCD}}(E)P + N_{\text{dark}})t + \delta_{\text{readout}}^2}}. \quad (3.3)$$

Aufgrund der inhärenten Natur des Signalrauschens lässt sich dessen Einfluss nur durch Vergrößerung des Signals verringern. In Abbildung 3.2 ist das SNR in Abhängigkeit von der Integrationszeit für zwei Wellenlängen und zwei Photonenströme dargestellt. Die Parameter wurden dem Datenblatt des Herstellers entnommen und betragen  $N_{\text{dark}} = 0.1 \text{ e/s}$ ,  $\delta_{\text{readout}} = 7 \text{ e}$  (bei einer Ausleserate von 1 MHz) und  $Q_{\text{CCD}}(650 \text{ nm}) = 0.8$  sowie  $Q_{\text{CCD}}(950 \text{ nm}) = 0.35$ . Die gestrichelten Linien wurden mit  $\delta_{\text{readout}} = 0$  berechnet. Die gepunktete Linie stellt den Wert  $\text{SNR} = 30$  dar und ist als untere Grenze für eine rauscharme Aufnahme anzusehen [72]. Man sieht deutlich, dass eine hohe Quanteneffizienz wie für 650 nm vorteilhaft für ein hohes SNR ist, während niedrige Quanteneffizienzen durch längere Integrationszeiten ausgeglichen werden müssen. Bei ausreichender Kühlung spielt das Dunkelstromrauschen keine Rolle. Das Ausleserauschen verschlechtert jedoch grundsätzlich das SNR gerade bei kurzen Belichtungszeiten, kann prinzipiell aber durch geringere Ausleseraten reduziert werden. Die Andor iKon-M unterstützt mit  $f = 50 \text{ kHz}$ , 1 MHz und 2.5 MHz standardmäßig 3 Ausleseraten, mit der geringsten lässt sich das Ausleserauschen auf spezifizierte  $\delta_{\text{readout}} = 2.8 \text{ e}$  reduzieren. Wird der komplette CCD-Sensor mit 50 kHz ausgelesen, geht jedoch der Geschwindigkeitsvorteil kurzer Integrationszeiten verloren, da das Auslesen deutlich länger als die eigentliche Belichtung dauert. Da aber die Lumineszenzausbeute organischer Solarzellen typischerweise sehr schwach ist, müssen aufgrund des meist geringen Photonenstroms ohnehin Integrationszeiten  $> 10 \text{ s}$  gewählt werden.



**Abb. 3.2:** Nach Formel (3.3) berechnetes Signal-Rausch-Verhältnis des gekühlten CCD-Sensors bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken.

### 3.2.3 Modellierung des Lumineszenzsignals

Durch Verallgemeinerung des Planckschen Strahlungsgesetzes führte Peter Würfel vor über 30 Jahren eine Beschreibung für nicht-thermische Strahlung eines Körpers ein, bspw. eines Halbleiters im Ungleichgewichtszustand [62]. Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, wird dabei das z.B. durch Beleuchtung des Halbleiters erzeugte Ungleichgewicht durch ein von Null verschiedenes elektrochemisches Potential  $\Delta E_{e,h}$  beschrieben, welches wiederum der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus des Halbleiters entspricht. Eine Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus lässt sich ebenso durch Anlegen einer Spannung und konsekutive Injektion von Ladungsträgern erzeugen. Für die damit einhergehende Beobachtung von Lumineszenzstrahlung wurde in Abschnitt 2.6.2 Würfels Ableitung der spontanen Emissionsrate dargelegt. Bezugnehmend auf Gleichung (2.25) lässt sich nun der Photonenstrom unter Einfluss einer Spannung  $V$  wie folgt beschreiben:

$$\Phi(V, E) = \frac{E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{\alpha(E)}{\exp((E/q - V)/V_{th}) - 1}, \quad (3.4)$$

mit der Photonenenergie  $E$ , dem Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(E)$  der Solarzelle [73]. Für  $E/q - V \gg V_{th}$ , d.h. solange das Produkt aus Elementarladung und Diodenspannung kleiner als die Energie der emittierten Photonen ist, lässt sich der Bose-Einstein-Term in Gleichung (3.4) durch einen Boltzmann-Term nähern:

$$\Phi(V, E) = \alpha(E) \Phi_{BB}(E) \exp\left(\frac{V}{V_{th}}\right), \quad (3.5)$$

wobei  $\Phi_{BB}(E)$  das Schwarzkörper-Spektrum ist:

$$\Phi_{BB}(E) = \frac{E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \exp\left(-\frac{E}{qV_{th}}\right). \quad (3.6)$$

Der CCD-Sensor der Kamera liefert nun ein flächig aufgelöstes, spektral integriertes Lumineszenzsignal  $\Phi_i$

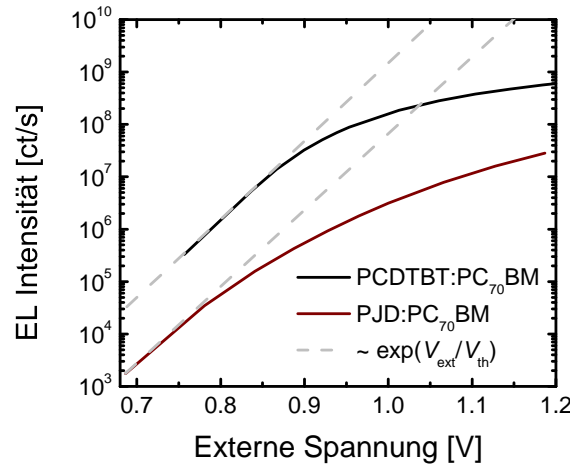
$$\Phi_i(V) = \int Q_{\text{CCD}}(E) T(E) \alpha_i(E) \Phi_{BB}(E) \exp\left(\frac{V_i}{V_{th}}\right) dE, \quad (3.7)$$

der Index  $i$  beschreibt nun eine Position im Ortsraum, d.h. einen lokalen Wert.  $Q_{\text{CCD}}(E)$  ist die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Chips,  $T(E)$  ist der spektrale Transmissionsgrad der Optik sowie optischer Filter. Aktuelle Silizium-CCDs können nahezu frei von Defekten und mit homogenem Ansprechverhalten hergestellt werden, sodass o.B.d.A. angenommen werden kann, dass die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Chips keine Ortsabhängigkeit besitzt, ebenso wie der Transmissionsgrad. Die spektrale Integration in Gleichung (3.7) liefert nun einen konstanten, ortsabhängigen Vorfaktor  $C_i$

$$\Phi_i(V) = C_i \exp\left(\frac{V_i}{V_{th}}\right) \quad (3.8)$$

Aus Gleichung (3.8) resultiert also, dass eine lokale Veränderung der detektierten Elektrolumineszenzintensität aus der lokalen Veränderung eines integralen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_i(E)$  durch optische oder Rekombinationsverluste, zusammengefasst als lokale Materialeigenschaften  $C_i$ , oder aus einer Veränderung der lokalen Spannung  $V_i$ , bspw. durch Widerstandsverluste, stammen muss.

In Abbildung 3.3 ist die aufsummierte EL-Intensität von zwei verschiedenen Materialsystemen<sup>2</sup> gegen die extern angelegte Spannung aufgetragen. Für moderate Spannungen



**Abb. 3.3:** Über die Probenfläche jeweils aufsummierte EL-Intensität zweier Proben verschiedener Materialsysteme in Abhängigkeit von der extern angelegten Spannung.

gleichet die lokale Spannung  $V_i$  näherungsweise der extern angelegten Spannung und die EL-Intensität folgt dem exponentiellen Verlauf aus Gleichung (3.8). Fließen höhere Ströme durch die Proben, führt der nicht länger vernachlässigbare Spannungsabfall über den

<sup>2</sup>Diese werden in Kapitel 5 diskutiert. Relevant ist an dieser Stelle, dass sich die Proben durch eine hohe flächige Homogenität auszeichnen haben, sodass  $\langle C_i \rangle = C = \text{const}$  angenommen werden kann.



Serienwiderstand zu einer Verringerung der lokalen Spannung gegenüber der extern angelegten. Wie aus Abbildung 3.3 hervorgeht, lässt sich die EL-Intensität durch Gleichung (3.8) beschreiben. Auch Wetzelaer et al. konnten durch Untersuchung der Idealität der  $\Phi(V)$ -Kennlinie für eine Vielzahl von Materialsystemen die Gültigkeit von Gleichung (3.8) bestätigen [56, 74]. Gong et al. untersuchten den Einfluss energetischer Unordnung auf die EL-Emission von P3HT:PCBM, MDMO-PPV:PCBM und zahlreichen anderen Materialsystemen anhand von EL-Spektren und begleitenden Simulationen. Sie stellten dabei eine gegenüber der energetischen Unordnung mit steigendem Injektionsstrom nur marginale spektrale Änderung und Blauverschiebung der EL fest und schlussfolgerten daraus die experimentelle Anwendbarkeit von Gleichung (3.8) [75].

Durch Verknüpfung von Würfels verallgemeinertem Strahlungsgesetz mit der Reziprozität des Stromtransports zeigte Rau, dass der spektrale Absorptionskoeffizient in Gleichung (3.5) unter Annahme der Gültigkeit dieser Theoreme dem externen Quanteneffizienzspektrum  $EQE(E)$  der Solarzelle entspricht [76]. Darauf aufbauend untersuchten Vandewal et al. die spektrale  $EQE$  des Ladungstransferexzitons und konnten dieses für unzählige Materialsysteme ebenso anhand von Gleichung (3.5) mit der spektralen EL-Emission korrelieren [77–80].

### 3.3 Photostrom-Mapping

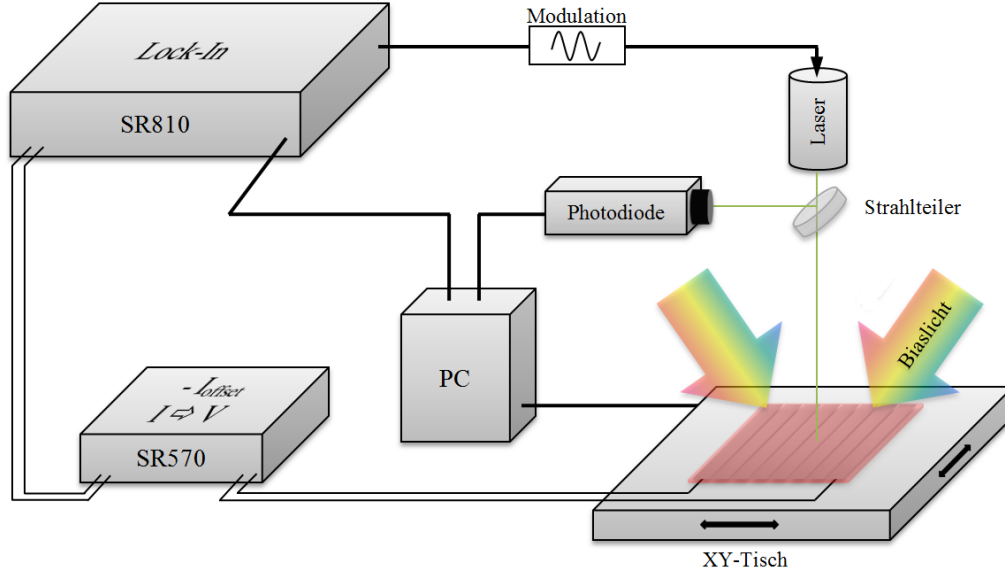
#### 3.3.1 Messprinzip

Als Referenzmethode für den Vergleich mit bildgebenden Lumineszenzmessungen wurde ein Photostrom-Mapping (englisch *light-beam induced current*, **LBIC**) Messplatz entworfen und aufgebaut. Bei dieser Methode werden in der Solarzelle lokal mittels eines senkrecht einfallenden, kollimierten Lichtstrahls, z.B. eines Lasers, Ladungsträger generiert und der positionsabhängige Photostrom über eine externe Messelektronik erfasst. Durch Abrastern der Probe und Zuordnung der lokalen Photoströme zu den jeweiligen Positionen lassen sich so Photostrom-Bilder generieren. Da es sich bei LBIC um eine rasternde Methode handelt erfolgt die Messwerterfassung seriell mit bis zu 10 px/s im Gegensatz zur hochgradig parallelen ( $> 1$  Mpx) Lumineszenzbildgebung. Anstelle von wenigen Sekunden müssen damit je nach gewünschter räumlicher und elektrischer Auflösung Messzeiten von einigen Minuten bis hin zu Stunden in Kauf genommen werden.

#### 3.3.2 Experimenteller Aufbau

Die Komponenten und eine Realisierung des gegenwärtigen LBIC-Messplatzes sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus drei Einheiten: Optik, Positionierung und Messwerterfassung.

Alle im Messplatz verwendeten Geräte werden über eine eigens programmierte LabVIEW-Benutzerschnittstelle angesteuert. Wird eine Messung initialisiert, übergibt das Messprogramm die jeweiligen Parameter an die entsprechenden Geräte. Anschließend wird die



**Abb. 3.4:** Schema des aufgebauten LBIC-Messplatzes.

schrittweise erfolgende Messung gestartet, d.h. es wird die jeweils zu messende Position angefahren, der Strom sowie die eingestrahlte optische Leistung gemessen und an den Computer übertragen. Im Messprogramm erfolgt während der Messung bereits die Auswertung, d.h. die positionsabhängige Zuordnung der gemessenen Ströme und daraus die Erstellung bzw. inkrementelle Vervollständigung des Photostrom-Bildes.

### Optisches System

Als Lichtquelle wurde ein Lasersystem entworfen, welches die Auswahl aus gegenwärtig vier Lasern erlaubt. Hauptsächlich kommen dabei Diodenlaser mit den Wellenlängen 445 nm, 670 nm und 808 nm zum Einsatz. Darüber hinaus steht ein diodengepumpter Festkörperlaser mit  $\lambda = 532$  nm zur Verfügung. Der zu verwendende Laser wird mittels Umlenkspiegel mit festen Rasterpositionen in eine Lichtleitfaser eingekoppelt. Vor der Einkopplungsoptik der Lichtleitfaser befindet sich ein 8:92 Strahlteiler, der die Messung der optisch eingestrahnten Leistung  $P_{\text{opt}}$  mit einer kalibrierten Photodiode ermöglicht.

Für die Fokussierung auf die Probe wurde ein optisches System entworfen. Der von der Lichtleitfaser ausgehende Lichtstrahl wird mit einer Sammellinse auf eine Lochblende (wahlweise 50  $\mu\text{m}$  oder 100  $\mu\text{m}$ ) kollimiert, welche wiederum durch ein 10x Mikroskopobjektiv auf die Probe abgebildet wird. Zwecks Feinfokussierung kann die Position der Optik durch eine nicht-rotierende Zoom-Fassung präzise angepasst werden.

Für den Betrieb der Laser wird ein ThorLabs LDC200B Laserdioden-Controller verwendet. Dieser regelt stabil den Strom des jeweiligen Lasers und ermöglicht darüber hinaus auch eine Intensitätsmodulation, wie sie für Messungen mit Bias-Beleuchtung benötigt wird. Der Ausgangsstrom wird folgendermaßen über eine Steuerspannung  $V_{\text{Mod}}$  mit fester Frequenz moduliert:

$$I_{\text{Laser}} = I_{\text{set}} + I_{\text{Lim}} \cdot \frac{V_{\text{Mod}}}{10 \text{ V}}. \quad (3.9)$$

$I_{\text{set}}$  ist dabei der eingestellte Ausgangsstrom im Konstantstrommodus und  $I_{\text{Lim}}$  der Maximalstrom.

### Positionierung

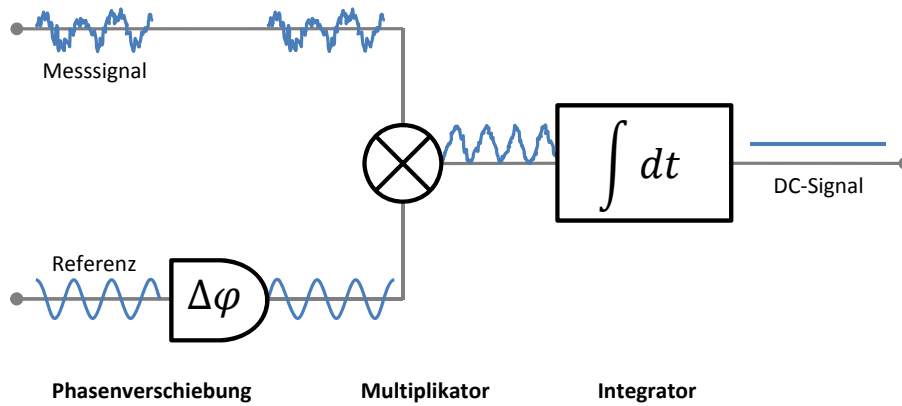
Die Position der Probe unterhalb des Laserstrahls wird durch einen XY-Verfahrtisch eingestellt und die Probe Zeile für Zeile abgerastert. Der XY-Tisch besitzt einen maximalen Verfahrweg von  $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ , womit auch die Messbarkeit von großflächigen monolithischen Modulen gegeben ist. Mit einer Schrittmotor-Auflösung von  $< 0.05\text{ }\mu\text{m}$  und einer Wiederholgenauigkeit von  $< 1\text{ }\mu\text{m}$  ist außerdem ein sehr präzises Abrastern auch sehr kleiner Proben mit hohen Auflösungen gewährleistet. Auf dem XY-Tisch ist zudem die Bias-Beleuchtung, bestehend aus 4 einander im  $90^\circ$  Winkel angeordneten Weißlicht-LED-Zeilen montiert, deren Position und Einstrahlwinkel rechnergestützt auf maximale Homogenität optimiert wurden.

### Messwerterfassung

Für den Vergleich von Photostrom-Bildern mit Lumineszenzaufnahmen sollten Leuchtfleckdurchmesser und Schrittweite etwa der Auflösung der jeweils korrespondierenden Lumineszenzaufnahme entsprechen. Für diese sind Bildausschnitte von etwa  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  üblich, welche auf ein  $1024\text{ Pixel} \times 1024\text{ Pixel}$  CCD abgebildet werden. Daraus ergibt sich für die Pixelauflösung und somit ebenfalls für die Schrittweite und den Leuchtfleckdurchmesser ein Wert von  $d \approx 10\text{ }\mu\text{m}$  je Pixel. Typische Photostromdichten organischer Solarzellen liegen im Bereich um die  $10\text{ mA/cm}^2$ ; mit einer ausgeleuchteten Fläche von  $A = \pi/4 \cdot 100\text{ }\mu\text{m}^2$  erreichen lokal erzeugte Photoströme Werte im Bereich von  $10\text{ nA}$ . Für deren präzise Messung ist eine Stromauflösung im Subnanoamperebereich erforderlich. Im  $1\text{ }\mu\text{A}$  Messbereich hat eine Keithley SMU der Serie 2400 eine Messgenauigkeit von  $10\text{ pA}$  [81], sodass die Photoströme einer einzelnen Solarzelle auch bei hoher Auflösung, respektive niedriger optischer Laserleistung von  $P_{\text{opt}} \approx 0.05\text{ }\mu\text{W}$ , bereits präzise mit einer solchen SMU erfasst werden können. Unter der Maßgabe, dass die eingestrahlte Leistungsdichte, bzw. die Photonenstromdichte für monochromatisches Licht, mit veränderlichem Leuchtfleckdurchmesser konstant gehalten werden soll, ergeben sich höhere Photoströme (z.B.  $I_{\text{ph}} \approx 1\text{ }\mu\text{A}$  für einen Leuchtfleckdurchmesser von  $d = 100\text{ }\mu\text{m}$ ), deren Messbarkeit ebenfalls innerhalb entsprechender Messbereiche gewährleistet ist.

Für monolithisch verschaltete Solarmodule ist die Verwendung eines Spannungs- oder eines flächenhaften Lichtbias nötig, um die Leitfähigkeit der nicht vom Laser bestrahlten Zellen zu gewährleisten. Zusätzlich können so auch Solarzellen unter realistischeren Bedingungen, d.h. ganzheitlicher Beleuchtung respektive höheren Injektionsdichten, charakterisiert werden. Aufgrund des Bias entsteht ein Vorwärtsstrom, welcher mindestens der Größenordnung des laserinduzierten Photostroms entspricht, typischerweise sogar einige mA betragen kann. Mit einer einfachen DC-Messung wie mit einer SMU kann der Photostrom nicht vom Bias-induzierten Vorwärtsstrom getrennt werden.

Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, wird daher zur Signaltrennung die Laserintensität mit einer bekannten festen Frequenz moduliert und das laserinduzierte Wechselstromsignal mittels eines Lock-In Verstärkers vom Gleichstrom-Hintergrundsignal getrennt. Der Lock-In-Verstärker agiert dabei als extrem schmalbandiger Bandpassfilter und kann so Signale bekannter Frequenz, die einige Größenordnungen kleiner sind als Hintergrund- oder Rauschsignale, detektieren. Um die Funktionsweise grundlegend zu erläutern, ist das Messprinzip eines einfachen Einkanal-Lock-In-Verstärkers in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abb. 3.5:** Messprinzip eines Einkanal-Lock-In-Verstärkers: das gemessene Signal wird mit einem phasenverschobenen Referenzsignal multipliziert und anschließend in einem Tiefpass zu einem DC-Ausgangssignal integriert.

Das Erregersignal des Experiments, also der Laser bei der LBIC-Messung, wird mit einer festen Referenzfrequenz  $\omega_r$  moduliert. Das Messsignal  $V_m(t)$  enthält nun, zusätzlich zu Hintergrundsignalen und Rauschen, eine zeitlich korrelierende Antwort auf das Erregersignal, d.h. die Antwort tritt ebenfalls mit der Frequenz  $\omega_r$  auf. Das Erregersignal wird gleichzeitig an den Lock-In-Verstärker übertragen, welcher daraus ein sinusförmiges Referenzsignal  $f(t) = \sin(\omega_r t)$  erstellt.

Ausgehend von einer linearen Antwort des Messsignals auf das Erregersignal, lässt sich das Messsignal  $V_m(t)$  mathematisch als Summe eines Hintergrundterms  $V_0$ , eines Rauschterms  $r(t)$  und der linearen Antwort  $Vf(t)$  auf das Referenzsignal beschreiben:

$$V_m(t) = V_0 + V \sin(\omega_r t + \phi) + r(t). \quad (3.10)$$

$\phi$  ist nun die Phasenverschiebung des Messsignals gegenüber der Referenz. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, multipliziert der Lock-In-Verstärker das Messsignal mit der Referenz und integriert anschließend das Ergebnis über einen Zeitraum  $T_c$ , der auch als Zeitkonstante bezeichnet wird:

$$\begin{aligned}
X &= \frac{1}{T_c} \int_0^{T_c} f(t) \cdot V_m(t) dt \\
&= \underbrace{\frac{V_0}{T_c} \int_0^{T_c} \sin(\omega_r t) dt}_{=0} + \frac{V}{T_c} \int_0^{T_c} \sin(\omega_r t) \sin(\omega_r t + \phi) dt + \underbrace{\frac{1}{T_c} \int_0^{T_c} r(t) \sin(\omega_r t) dt}_{=0}. \quad (3.11)
\end{aligned}$$

Ist die Zeitkonstante groß genug (mindestens drei Lock-In-Perioden), verschwinden Hintergrund- (erster Summand) und Rauschterm (dritter Summand) in Gleichung (3.11). Die Integration des verbleibenden zweiten Terms liefert dann mit

$$X = \frac{V}{2} \cos(\phi) \quad (3.12)$$

ein phasenabhängiges DC-Signal, welches maximal für  $\phi = 0$  wird. Für die praktische Umsetzung bedeutet dies, dass die Phasenverschiebung zwischen Referenz- und Messsignal für jeden Messpunkt minimiert werden muss, sonst ist das Ausgangssignal nicht eindeutig von der Amplitude des Messsignals abhängig. Messtechnisch wird daher meist ein Zweikanal-Lock-In-Verstärker verwendet, der zwei gegeneinander um  $90^\circ$  verschobene Referenzsignale auswertet. So erhält man gleichzeitig Realteil  $X$  und Imaginärteil  $Y = V/2 \sin(\phi)$  des komplexen Messsignals und daraus wiederum dessen Betrag  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$  und Phase  $\phi = \arctan(Y/X)$  [82].

Im aufgebauten LBIC-Messplatz wird als Lock-In-Verstärker ein SR810 der Firma Stanford Research Instruments verwendet. Dieser ist ein Verstärker mit digitalem Signalprozessor (DSP), d.h. die analogen Messsignale werden zunächst per Analog/Digital-Wandler digitalisiert und anschließend im DSP verarbeitet. Der DSP übernimmt die Aufgabe von Multiplikator und Integrator vergleichbar zu einem analogen Zweikanal-Lock-In-Verstärker, d.h. es werden gleichzeitig der nicht-phasenbehaftete Betrag des Messsignals erfasst sowie dessen Phasenlage [82].

Der interne Oszillator des SR810 ist mit dem Laserdiodencontroller LDC200B verbunden und erlaubt so die sinusförmige Intensitätsmodulation des Lasers mit am Lock-In-Verstärker einstellbarer Referenzfrequenz und Modulationsamplitude (vgl. mit Gleichung (3.9)). Wird ein Bias verwendet, so wird der kleine modulierte laserinduzierte AC-Photostrom von einem typischerweise deutlich größeren DC-Vorwärtsstrom überlagert. Damit diese Vorwärtsströme nicht bereits den Analog/Digital-Wandler des Lock-In-Verstärkers übersteuern lassen, und damit die hohe Eingangsimpedanz ( $1 \text{ k}\Omega$  für den Stromeingang) des Lock-In-Verstärkers keinen Potentialabfall über der Solarzelle erzeugt, wird zusätzlich ein Vorverstärker verwendet.

Mit dem Transimpedanzverstärker SR570, ebenfalls von Stanford Research Instruments, kann der Photostrom praktisch ohne Spannungsabfall gemessen werden. Für Verstärkungen von  $0.1 \text{ mA/V}$  bis  $1 \text{ mA/V}$  beträgt die Eingangsimpedanz nur  $1 \Omega$ , für kleinere Ströme

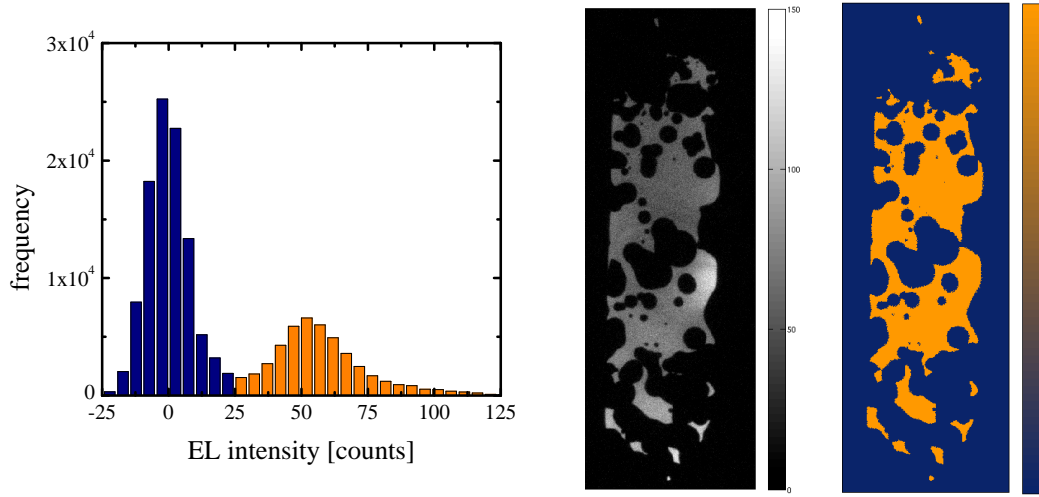
bzw. höhere Verstärkungen von z.B.  $1\text{ }\mu\text{A/V}$  bis  $10\text{ }\mu\text{A/V}$  beträgt die Impedanz  $100\text{ }\Omega$  [83], wobei auch hier der Spannungsabfall über der Probe mit  $1\text{ mV}$  vernachlässigbar klein ist. Generell sollte die Verstärkung so eingestellt werden, dass ein Effektivwert von  $1\text{ V}$  an einen der Spannungseingänge des Lock-In-Verstärkers weitergegeben wird. Sofern gewünscht, kann das Gerät auch einen Spannungsbias zwischen  $-5\text{ V}$  und  $5\text{ V}$  an der Probe erzeugen [83], um so verschiedene globale, d.h. die gesamte Zelle bzw. das gesamte Modul betreffende, Arbeitspunkte wie den MPP oder die Leerlaufbedingung zu realisieren. Wird ein Bias verwendet, egal ob optisch oder elektrisch, so kann der daraus resultierende Vorwärtsstrom effektiv subtrahiert werden um ein Übersteuern des Lock-In-Verstärkers zu verhindern. Praktisch können Ströme zwischen  $1\text{ pA}$  und  $5\text{ mA}$  auf das Messsignal addiert oder von diesem subtrahiert werden [83].

## 4 Flächenbestimmung zur Degradationsanalyse

Die Auswertemöglichkeiten von ELI und PLI Aufnahmen sind vielfältig und reichen von der einfachen qualitativen Interpretation zur Beurteilung von z.B. Schichtbildungsfehlern bis hin zu einer aufwendigeren quantitativen Analyse zur Bestimmung der Materialeigenschaften der Solarzelle, wie es in den Kapiteln 5 und 6 erfolgt. Eine wesentliche Information über die lokale Funktionalität der Solarzelle liefert die bildgebende Elektrolumineszenz: da die Injektion von Ladungsträgern über die Elektroden/Aktivschicht-Grenzflächen erfolgen muss und die laterale Leitfähigkeit der organischen Schichten vernachlässigbar klein gegenüber der Auflösung einer ELI-Aufnahme ( $\approx 10 \mu\text{m}/\text{px}$ ) ist, lässt sich die lokale Beschaffenheit dieser Grenzflächen direkt prüfen. Mit der Annahme, dass die in ELI-Aufnahmen leuchtende, daher ladungsträgerinjizierende Fläche identisch mit der Fläche ist, die unter Beleuchtung eine Extraktion von Ladungsträgern erlaubt, lässt sich aus ELI-Aufnahmen also die tatsächlich photovoltaisch aktive Fläche der Solarzelle bestimmen. Insbesondere für die Beobachtung von Degradationsprozessen, d.h. die zunehmende Alterung der Solarzelle durch ein komplexes Zusammenwirken von chemischen und physikalischen Prozessen [84, 85], spielt diese Möglichkeit eine herausragende Rolle. So wurde die Verringerung der aktiven Fläche durch die fortschreitende Kontaktdegradation bspw. durch Oxidation und Delamination der Aluminiumkathode lange Zeit nicht bedacht [86]. Stattdessen wurde versucht, die zunehmende Degradation des Photostromes durch andere intrinsische und extrinsische Prozesse zu beschreiben [87–89]. Erst durch den Einsatz der bildgebenden Lumineszenz konnte gezeigt werden, dass die zunehmende Verringerung der aktiven Fläche der Solarzelle durch das Wachstum von sogenannten „dark spots“ einen wesentlichen Anteil an der Degradation des Photostromes trägt [10, 90, 91]. Die konkrete quantitative Auswertung der Flächen zeigt dabei eine eindeutige Korrelation zwischen Photostromverlust und Flächenreduktion.

### 4.1 Bisher erfolgte Flächenbestimmung

Zur Erläuterung der Flächenbestimmung ist in Abbildung 4.1 das Histogramm einer ELI-Aufnahme dargestellt. Sehr eindeutig lassen sich darin zwei Häufungspunkte erkennen: der Hintergrund des Bildes ist als eine um den Nullpunkt symmetrische Gaußverteilung mit einer Halbwertsbreite von 20 Counts erkennbar, das Lumineszenzsignal der Probe erscheint als flachere Gaußverteilung bei höheren Countzahlen. Wird der Schwellenwert



**Abb. 4.1:** Links: Häufigkeitsverteilung von Photonencounts des EL-Signals einer Beispiel-Messung (mittig). Der Bildhintergrund lässt sich deutlich als eine um die Nullstelle symmetrische Gaußverteilung mit einer Halbwertsbreite von 20 Counts identifizieren. Durch geeignete Wahl einer Schwellenwert im Minimum zwischen den beiden Gaußverteilungen lässt sich das Messsignal direkt vom Hintergrund trennen und das Graustufenbild in ein Binärbild konvertieren. Die Aufsummierung aller Pixel liefert dann die effektive aktive Fläche der Zelle in Einheitspixeln. Entnommen aus [92].

entsprechend des Histogramms gewählt, lässt sich das Graustufenbild (Abbildung 4.1 Mitte) in ein Binärbild umwandeln. Die effektive aktive Fläche der Solarzelle ergibt sich dann durch Summierung aller Pixelwerte und Normierung auf die bekannte Anfangsfläche:

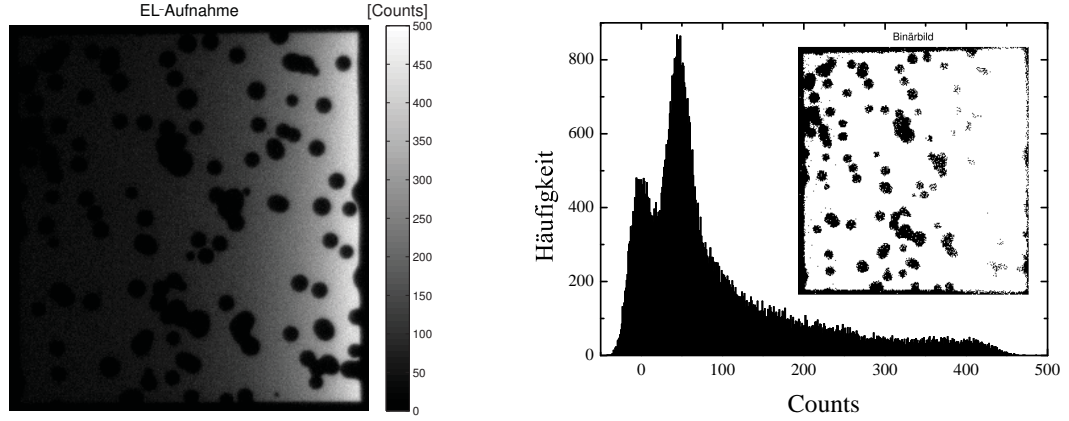
$$A_{\text{eff}}(t) = A(t_0) \cdot \frac{\sum_i N_{px}(t)}{\sum_i N_{px}(t_0)}. \quad (4.1)$$

Schließlich lässt sich daraus die effektive Photostromdichte  $J_{sc,\text{eff}} = I_{sc}/A_{\text{eff}}$  berechnen. Mit diesem Vorgehen lässt sich erstmalig und quantitativ die alleinige Degradation der Aktivschicht von der Degradation der Elektroden mit Konsequenz der Flächenverringern unterscheiden [10, 92].

## 4.2 Problemstellung und Lösungsansatz

In Abbildung 4.2 ist eine Elektrolumineszenzaufnahme mit dem zugehörigen Histogramm dargestellt. Die Solarzelle stammt aus dem IAPP (Institut für Angewandte Photophysik) in Dresden und wurde im Rahmen einer Kooperation zur Untersuchung der Degradation mittels bildgebender Lumineszenzdetektion in Ilmenau charakterisiert. Solarzellen sind nicht für Emission von Licht optimiert, zudem ist die EL-Quanteneffizienz stark von den verwendeten Materialien bzw. deren Kombination abhängig. Bei Proben, die sich durch eine sehr niedrige EL-Quanteneffizienz auszeichnen, muss daher entweder die Integrationszeit der Kamera und/oder der Injektionsstrom erhöht werden. Da die im Rahmen von Degradationsstudien zu charakterisierenden Proben möglichst nur kurz aus dem Alterungs-





**Abb. 4.2:** Elektrolumineszenzaufnahme (links) und Histogramm (rechts) einer IAPP-Probe. Als Inset ist in dem Histogramm die mit einem konstanten Schwellenwert von  $S = 25$  binarisierte EL-Aufnahme gezeigt.

messplatz entfernt werden sollten, wird aus Zeitgründen häufig eher der Injektionsstrom anstelle der Integrationszeit erhöht. Problematisch ist dabei der starke Gradient in der Elektrolumineszenzintensität entlang der Länge der Zelle (in Abbildung 4.2: von rechts nach links), welcher in Abschnitt 5 diskutiert wird. Zusätzlich bedingt durch eine leichte Unschärfe weisen hier degradierte Flächen im hellen Bereich höhere Intensitäten auf als nicht degradierte Flächen im dunklen Bereich. Neben der EL-Aufnahme in Abbildung 4.2 ist die Häufigkeitsverteilung der gemessenen EL-Intensität in Counts dargestellt. Anhand der Überschneidung des Hintergrunds mit dem EL-Signal der Probe wird deutlich, dass kein eindeutiger und konstanter Schwellenwert zur Binarisierung der EL-Aufnahme gewählt werden kann. Das Inset im Histogramm in Abbildung 4.2 zeigt die mit einem konstanten Schwellenwert von  $S = 25$  binarisierte EL-Aufnahme; eine Flächenbestimmung basierend auf dieser Binarisierungsmethode wäre enorm fehlerbehaftet.

Um auch derartige EL-Aufnahmen zwecks Flächenbestimmung binarisieren zu können, muss ein lokaler Schwellenwert für jedes Pixel aufgrund seiner lokalen Umgebung berechnet werden, d.h. es wird ein lokal adaptives Binarisierungsverfahren benötigt. Ein Algorithmus für ein derartiges Verfahren wurde 1986 von Niblack vorgestellt [93]. Nach diesem Algorithmus wird für jedes Pixel am Ort  $(x, y)$  ein Schwellenwert

$$S(x, y) = M(x, y) + k\sigma(x, y) \quad (4.2)$$

errechnet, wobei

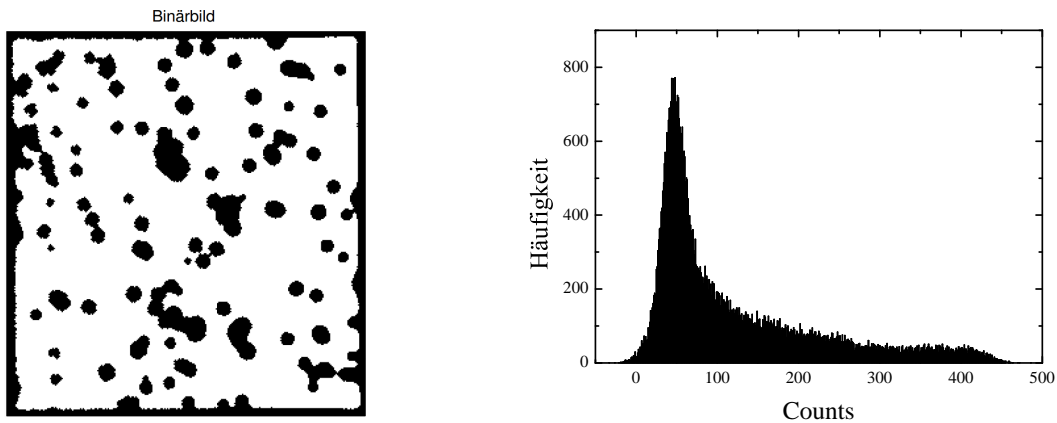
$$M(x, y) = \langle \Phi(x, y) \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Phi_{ij}(x, y) \quad (4.3)$$

der Mittelwert und

$$\sigma(x, y) = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\Phi_{ij}(x, y) - \langle \Phi(x, y) \rangle)^2} \quad (4.4)$$

die Standardabweichung innerhalb einer quadratischen  $N \times N$  großen Umgebung des betrachteten Pixels ist. Der so genannte Niblack-Parameter  $k$  in Gleichung (4.2) bestimmt maßgeblich den Schwellenwert und muss empirisch ermittelt werden.

Abbildung 4.3 zeigt die unter Verwendung des Niblack-Verfahrens binarisierte EL Aufnahme der Probe aus Abbildung 4.2 sowie das zugehörige, hintergrundbereinigte Histogramm. Wie sich erkennen lässt, können unter Verwendung eines lokal adaptiven Binari-



**Abb. 4.3:** Binärbild nach Niblack's Algorithmus (links) und verbessertes Histogramm (rechts) der Solarzelle aus Abb. 4.2.

sierungsverfahrens nun auch effektiv aktive Flächen aus EL Aufnahmen bestimmt werden, die einen starken Intensitätsgradienten aufweisen.

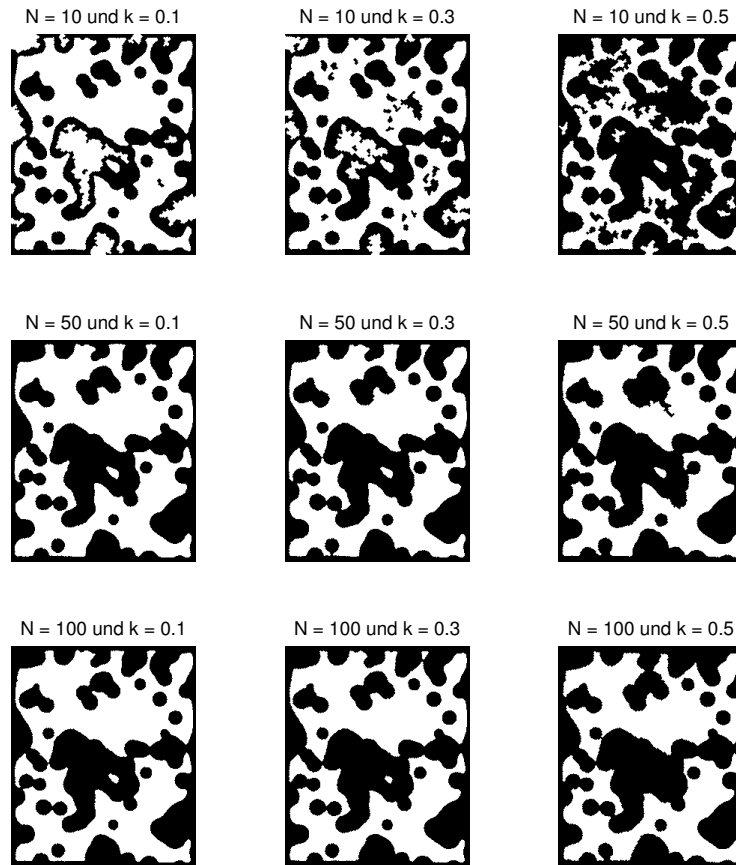
Um irrelevante Bildbereiche zu entfernen, wurde das Niblack-Verfahren zudem mit einem gradientenbasierten Kantenerkennungsalgorithmus gekoppelt, welcher vor der Binarisierung aus der EL-Aufnahme den Bereich mit aktiver Zellfläche herauschneidet. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abb. 4.4:** Beispiel einer automatisierten Probenerkennung: links ist die originale EL-Aufnahme dargestellt, mittig die aus der Aufnahme berechneten Kanten und rechts der aufgrund der Kantenerkennung gewählte Bildausschnitt.

Für die quantitative Auswertung innerhalb von Degradationsstudien ist ein konstantes Fläche/Pixel-Verhältnis erforderlich, d.h. die Größe des originalen Bildausschnittes darf sich nicht ändern. Für stark degradierte Proben ist der Hintergrund flächenmäßig größer

als die verbleibenden aktiven, d.h. hellen, Bereiche der Probe. Dabei wird ein Nachteil des Binarisierungsverfahrens nach Niblack auffällig: das Rauschen der Binarisierung nimmt in Bildbereichen ohne aktive Fläche deutlich zu. Nach Gleichung (4.2) resultiert dies aus sehr niedrigen Standardabweichungen in solchen Bildbereichen, weswegen die jeweiligen Schwellenwerte sehr nah an den Mittelwerten liegen. Um dieses Binarisierungsrauschen zu reduzieren, muss die Anzahl der umgebenden Pixel  $N^2$  vergrößert werden. In Abbildung 4.5 ist der Einfluss von  $N$  sowie des Niblack-Parameters  $k$  in Form von exemplarischen Binärbildern dargestellt.



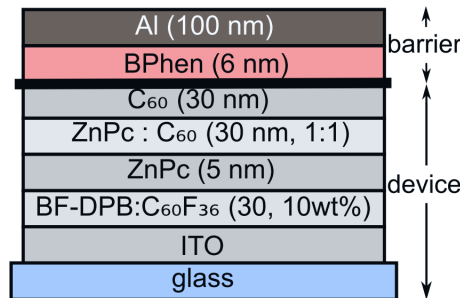
**Abb. 4.5:** Binarisierte EL-Aufnahmen für verschiedene Kantenlängen  $N$  der Umgebung und Niblack-Parameter  $k$ .

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen eines Degradationsexperimentes am IAPP Dresden wurden vier baugleiche organische Solarzellen gezielt gealtert und zu definierten Zeitpunkten dem Alterungsmessplatz entnommen. Die Alterung geschah bei einer Temperatur von 65 °C und einer mittleren relativen Luftfeuchte von 2.4% [94]. Der jeweilige Zeitpunkt der Entnahme wurde durch den Grad der Degradation so bestimmt, dass der Wirkungsgrad  $\eta$  auf etwa 80%, 60%, 40% und 20% des jeweiligen Ausgangswirkungsgrades gesunken war. Die Proben werden daher im Folgenden als Tx bezeichnet, wobei  $x = \eta(t)/\eta(t_0)$  den Grad der Degradation bezeich-

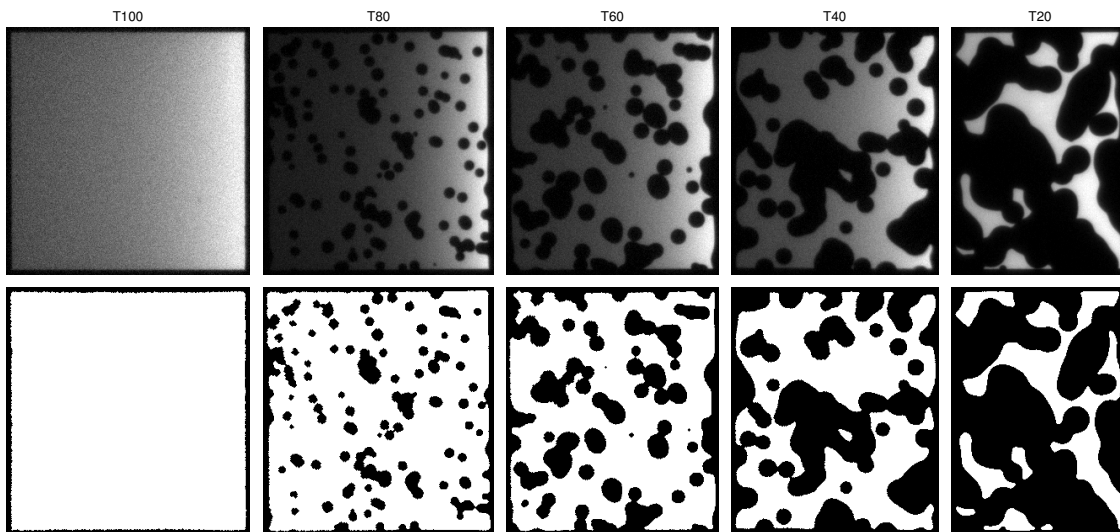
net. Als Referenzprobe wurde mit T100 eine ungealterte Probe charakterisiert. Zwecks bildgebender Charakterisierung wurden die Proben im Anschluss an die Alterung unter Inertgasatmosphäre eingeschweißt und nach Ilmenau gesendet.

Anstelle von konjugierten Polymeren basieren die untersuchten Solarzellen des IAPP auf konjugierten kleinen Molekülen. Der Schichtaufbau der mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellten Proben ist in Abbildung 4.6 dargestellt.



**Abb. 4.6:** Schichtaufbau der IAPP-Solarzellen. (Angepasster Nachdruck von [95] mit Genehmigung. Copyright 2013, Elsevier B.V.)

Die fünf Proben wurden in Ilmenau mittels ELI charakterisiert und die EL-Aufnahmen zwecks Flächenbestimmung binarisiert. Die so entstandenen Bilder sind in Abbildung 4.7 gezeigt.



**Abb. 4.7:** EL-Aufnahmen und deren zugehörige Binärbilder der vier degradierten IAPP-Proben T80, T60, T40 und T20 sowie der Referenzprobe T100.

Abgesehen von dem Intensitätsgradienten zeigt die ungealterte Probe T100 eine homogene EL-Emission. Die auf etwa 80% ihres Ausgangswirkungsgrades degradierte Probe T80 zeigt jedoch bereits ein deutliches Auftreten von kreisförmigen Bereichen mit unterdrückter EL-Emission, den Dark Spots [10, 90]. Im Vergleich mit den weiteren Proben fällt auf, dass die Anzahl der Dark Spots in etwa gleich ist, und dass diese mit zunehmender Alterung größer werden und ineinander wachsen. Der dafür verantwortliche Degradati-

onsprozess ist wie bereits erwähnt die Oxidation und Delamination von Aluminium an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche. Mittlerweile ist bekannt, dass Sauerstoff maßgeblich durch mikroskopisch kleine Löcher in der Aluminiumschicht, sogenannte Pinholes, in den Schichtaufbau der Solarzelle eindringt und so für die flächig stark inhomogene Degradation verantwortlich ist [10, 84, 94, 96, 97]. Wasser kann aufgrund seiner kleineren Molekülgröße bereits durch Korngrenzen in der Aluminiumschicht eindringen und verursacht so eine homogenere Degradation. Auch aufgrund der sehr niedrigen relativen Luftfeuchte von etwa 2.4% lässt sich davon ausgehen, dass in diesem Experiment maßgeblich Sauerstoff für die Bildung von Aluminiumoxid an der Grenzfläche zur Organik verantwortlich ist.

Neben dem durch die Pinholes verursachten zirkularen Wachstum der Dark Spots ist eine deutliche Verringerung der Breite der Solarzellen auffällig. Dies wird nicht durch Pinholes oder Korngrenzen verursacht, sondern durch das gleichmäßige Eindringen von Wasser und Sauerstoff über die Ränder der Solarzellen, die nicht durch eine überlappende Metallelektrode versiegelt sind (in Abbildung 4.7 jeweils von links und rechts) [91].

Die photovoltaischen Parameter wurden aus *IV*-Messungen unter dem Sonnensimulator direkt nach der Alterung der Proben ermittelt und sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst [94]. Auch die aus den binarisierten EL-Aufnahmen berechneten Flächen  $A_{\text{eff}}$ , bezogen auf die Fläche der Probe T100 als Ausgangsfläche  $A_0$ , sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

**Tab. 4.1:** Übersicht über die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung unter dem Sonnensimulator und der bildgebenden ELI-Charakterisierung.

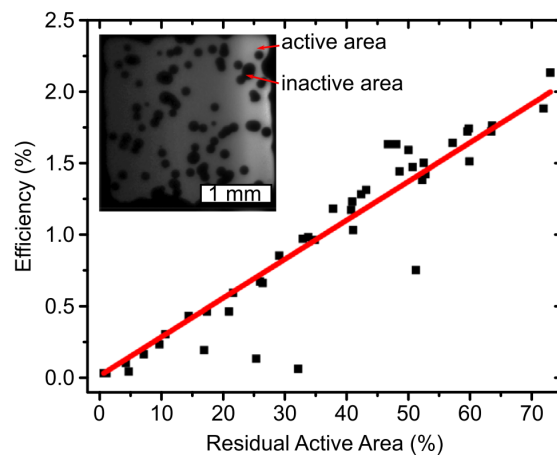
Probe	Sonnensimulator		ELI		
	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]	$A_{\text{eff}}/A_0$ [%]	$J_{\text{sc, eff}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta_{\text{eff}}$ [%]
T100	8.8	2.3	100	8.8	2.3
T80	7.3	2.0	79	9.3	2.6
T60	5.6	1.5	65	8.6	2.3
T40	4.4	1.2	52	8.5	2.3
T20	2.3	0.6	26	8.8	2.3

Werden Kurzschlussstromdichte  $J_{\text{sc}}$  und Wirkungsgrad  $\eta$  auf die jeweils effektiv aktive Fläche bezogen, bleiben diese Parameter nahezu konstant. Einerseits bedeutet dies, dass die Degradation der Kathode bzw. deren Grenzfläche nach wie vor ein wesentlicher limitierender Faktor für die Lebensdauer von organischen Solarzellen darstellt. Andererseits weist dieses Ergebnis auf eine bemerkenswerte Stabilität dieser Solarzellen hin, da andere Degradationsmechanismen entweder unterbunden sind oder erst auf wesentlich längeren Zeitskalen wirken. Andernfalls würden weitere Degradationsmechanismen für die zusätzliche Verschlechterung der effektiven photovoltaischen Parameter sorgen [10].

Allerdings sind die Werte der Probe T80 deutlich zu hoch, was sich jedoch darin begründet, dass die EL-Aufnahme zwölf Tage nach der Alterung aufgenommen wurde, die Aufnahmen der übrigen Proben bereits zwei Tage nach der Alterung. Die Proben wurden unter Inertgasatmosphäre verschweißt transportiert und in einer Glovebox zwischengelagert.

Dennoch ist eine fortschreitende Oxidation bzw. Delamination der Aluminiumelektrode zu beobachten, offenbar sobald Wasser und Sauerstoff in den Schichtaufbau eingedrungen sind, da T100 nicht betroffen ist. Da zwischen *JV*-Charakterisierung unter dem Sonnen-simulator und den ELI-Messungen zwei Tage vergingen, bei Probe T80 zwölf Tage, wurde die anhand der EL-Aufnahmen bestimmte Fläche generell unterschätzt. Gleichmaßen führte dies zur geringen Überschätzung der Effektivwerte  $J_{sc, eff}$  und  $\eta_{eff}$ , insbesondere jedoch begründen sich darin die hohen Effektivwerte der Probe T80 in Tabelle 4.1. Da unter Inertgasatmosphäre gelagert weder Wasser noch Sauerstoff zusätzlich in die Proben eindringen konnten, spricht die dennoch fortschreitende Degradation für später erfolgende chemische Reaktionen von zunächst nur durch Physisorption während der gezielten Alterung eingelagertem Wasser und Sauerstoff.

Im Zuge der Kooperation mit dem IAPP wurden weitere Messungen mit gleicher Methodik durchgeführt. Während der Alterung wurden nun die Umgebungsbedingungen Temperatur, relative Luftfeuchte und atmosphärische Zusammensetzung zwischen einzelnen Proben variiert. Erneut zeigten die effektiv aktiven Flächen, bestimmt mittels ELI, eine lineare Korrelation mit den per *JV*-Messungen bestimmten Wirkungsgraden der Proben [95], wie in Abbildung 4.8 dargestellt.



**Abb. 4.8:** Wirkungsgrad als Funktion der mittels ELI bestimmten effektiv aktiven Fläche. Die lineare Korrelation zwischen Wirkungsgrad und verbleibender Fläche zeugt davon, dass andere Degradationsprozesse deutlich langsamer ablaufen. (Nachdruck von [95] mit Genehmigung. Copyright 2013, Elsevier B.V.)

# 5 Mikrodioden-Modell für homogene Solarzellen

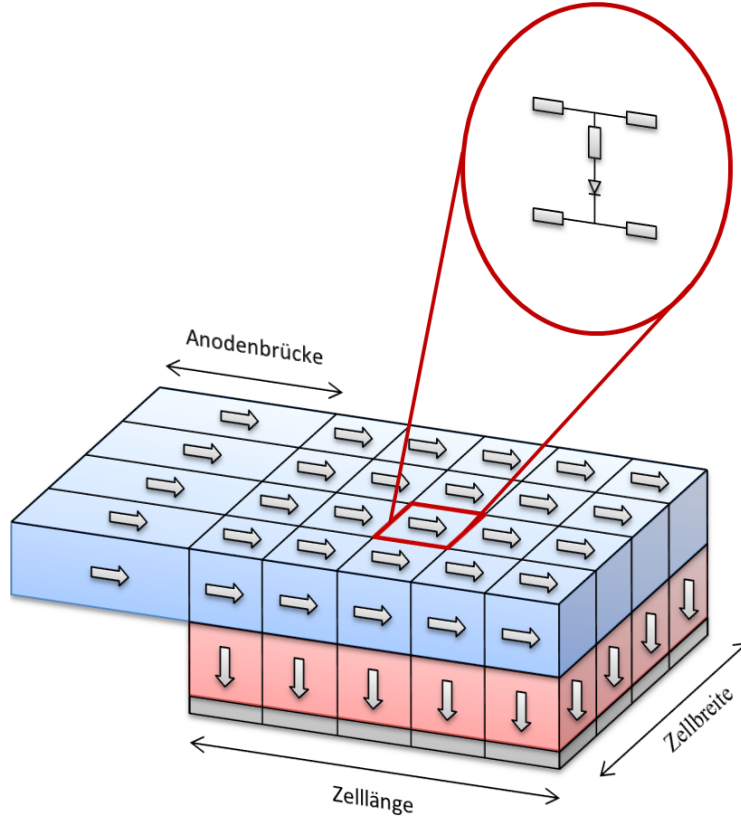
## 5.1 Das Mikrodioden-Modell

In Abschnitt 4 wurde erwähnt, dass bei Elektrolumineszenzmessungen häufig ein Intensitätsgradient entlang der Länge einer Solarzelle beobachtet wird. Erfahrungsgemäß ist dieser umso stärker ausgeprägt, je höher der Injektionsstrom und der Flächenwiderstand der transparenten Elektrode sind. Der ursächliche Effekt ist hinlänglich bekannt und wird in der Literatur als „Current Crowding“ bezeichnet: ein „Aufstauen“ des Stromes aufgrund stark unterschiedlicher Flächenwiderstände [98–100].

Für eine konkrete Diskussion und die quantitative Beschreibung des durch Injektionsstrom und Schichtwiderstände definierten Elektrolumineszenzprofils lässt sich entsprechend des Schichtaufbaus in Abbildung 2.5 ein umfassenderes Ersatzschaltbild einer Solarzelle entwerfen. In diesem wird die Solarzelle gedanklich in eine Vielzahl kleinerer Solarzellen zerlegt, die aufgrund der flächig aufgetragenen Elektroden miteinander verschaltet sind, wie in Abbildung 5.1 illustriert.

Bezogen auf EL-Messungen wird in diesem Ersatzschaltbild jedem Pixel des Bildes ein lokales Eindioden-Ersatzschaltbild zugeordnet, eine so genannte Mikrodioden. Die Mikrodioden bestehen aus einer mit einem Serienwiderstand beschalteten Diode und, zur Berechnung der Hellkennlinie, einer parallelen Beschaltung mit einer idealen Stromquelle und einem Parallelwiderstand. Alle Mikrodioden, die wiederum durch einen Sättigungsstrom  $I_s$  und einen Idealitätsfaktor  $n$  charakterisiert werden, sind mit den nächsten Nachbarn durch diskrete Widerstände  $r_{\text{Anode}}$  und  $r_{\text{Kathode}}$  verbunden, die die Schichtwiderstände der jeweiligen Elektroden repräsentieren. Das reduzierte Mikrodioden-Modell (**MDM**), welches für die Berechnung von EL-Profilen verwendet wird, ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Brücken zu den Kontaktierungen werden jeweils als ein zusammengefasster Vorwiderstand betrachtet.

Der Mechanismus des „Current Crowdings“, der sich im ELI als mit der Länge der Solarzelle abnehmender EL-Intensität äußert, lässt sich nun anhand der lokalen Spannung  $V_i$ , die über jeder  $i$ ten Mikrodioden entsprechend abfällt, verstehen. Insbesondere bei stark unterschiedlichen Flächenwiderständen  $R_{\text{Anode},\square}$  und  $R_{\text{Kathode},\square}$  ist die lokale Spannung für jede Mikrodioden nicht konstant sondern positionsabhängig. Unter Verwendung der Kirchhoffschen Regeln für Maschen und Knoten lässt sich  $V_i$  unter Kenntnis der lokalen



**Abb. 5.1:** Zerlegung der Solarzellenfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild. Die Pfeile stellen die Richtung des Stromflusses dar. Die Kathode wurde aus optischen Gründen nur angedeutet, wird jedoch analog zur Anode in die Modellierung einbezogen.

Ströme  $I_i$  leicht berechnen:

$$V_i = V_{i-1} - r_{\text{Anode}} \sum_{j=i}^N I_j + r_{\text{Kathode}} \sum_{l=1}^{i-1} I_l + r_s (I_{i-1} - I_i). \quad (5.1)$$

Bezogen auf die vorige,  $(i - 1)$ te Mikrodioden verringert sich  $V_i$  also maßgeblich um die Spannung, die über dem dazwischen liegendem Teilstück der Anode abfällt. Aus Gleichung (5.1) wird gleichermaßen ersichtlich, dass der Spannungsabfall mit steigender Differenz der Flächenwiderstände von Anode und Kathode zunimmt.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, wird aufgrund der geringen Leitfähigkeit polymerer Materialien meist eine transparente Elektrode verwendet, die die Solarzelle flächig kontaktiert bzw. deren aktive Fläche definiert. Da optische Transparenz mit der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, besitzen transparente Elektroden einen hohen Flächenwiderstand. Der meistverwendete Vertreter ist ITO, das als transparente Elektrode nicht nur in Dünnschichtsolarzellen sondern hauptsächlich in Flüssigkristallbildschirmen, Touchscreens und organischen Leuchtdioden verwendet wird. Bei einer Schichtdicke von etwa 200 nm und einer mittleren optischen Transparenz  $\geq 80\%$  beträgt der Flächenwiderstand etwa  $10 \Omega/\square$  [31]. Der Flächenwiderstand von Aluminium, das häufig als Kathode verwendet wird, beträgt hingegen etwa  $160 \text{ m}\Omega/\square$  bei einer Schichtdicke von 200 nm [33].



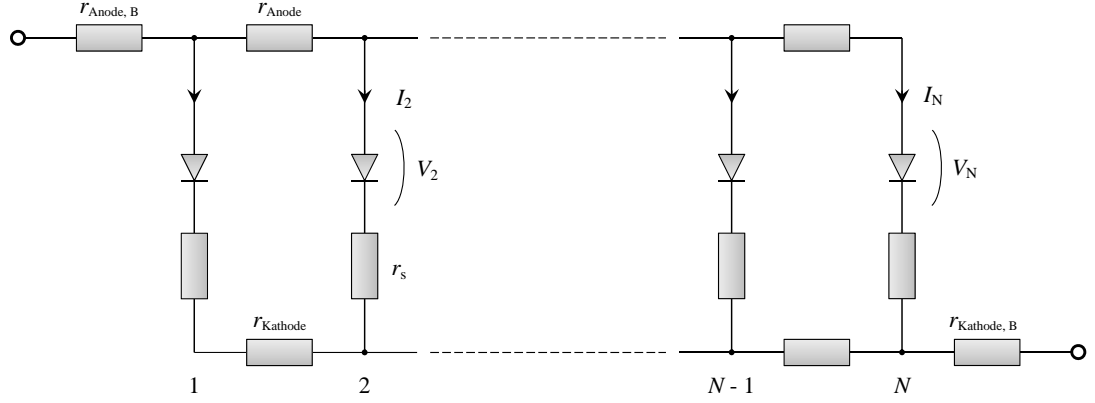


Abb. 5.2: Definition der lokalen Parameter im Mikrodioden-Modell.

Das aus den stark unterschiedlichen Flächenwiderständen resultierende Spannungsprofil entlang der Solarzelle kann nicht direkt elektrisch gemessen werden, sodass kein konkreter experimenteller Zugang zu Gleichung (5.1) besteht. Wir wissen jedoch aus Gleichung (3.8), dass die EL-Intensität  $\Phi_i$  direkt von der lokalen Spannung  $V_i$  abhängt. Die lokale Spannung kann also optisch anhand von EL-Aufnahmen bestimmt werden:

$$V_i = V_{\text{th}} \ln \left( \frac{\Phi_i}{C} \right) = V_{\text{th}} \ln (\Phi_i) + \Delta V. \quad (5.2)$$

Als unbekannter Parameter verbleibt der negative natürliche Logarithmus des Vorfaktors  $C$ , der in Gleichung (5.2) als Offsetspannung  $\Delta V$  eingeht. Da sich  $C$  aus Material- und Messparametern zusammensetzt, muss für flächig homogene Proben  $\Delta V = \text{const.}$  gelten, sodass die Offsetspannung z.B. numerisch durch die Anpassung von Gleichung (5.1) an Spannungsprofile  $V_i - \Delta V$  bestimmt werden kann. Unter Vernachlässigung des Serienwiderstandes in Knoten 1 und des Widerstands der Kathode in Abb. 5.2 lässt sich die Spannung  $V_1$  auf die extern angelegte Spannung  $V_{\text{ext}}$  beziehen:

$$V_1 = V_{\text{ext}} - I_{\text{ext}} r_{\text{Anode, B}}. \quad (5.3)$$

Mit Gleichung (5.2) lässt sich  $V_1$  durch die zugehörige EL-Intensität  $\Phi_1$  ersetzen:

$$V_{\text{ext}} - V_{\text{th}} \ln (\Phi_1) = I_{\text{ext}} r_{\text{Anode, B}} + \Delta V. \quad (5.4)$$

$I_{\text{ext}}$  ist dabei der extern fließende, zwischen den Kontakten der Probe gemessene, Strom und  $r_{\text{Anode, B}}$  der Widerstand der Anodenbrücke. Trägt man also die Spannungsdifferenz  $V_{\text{ext}} - V_{\text{th}} \ln (\Phi_1)$  gemäß Gleichung (5.4) gegen den extern fließenden Strom auf, erhält man aus der resultierenden Geraden neben der konstanten Offsetspannung  $\Delta V$ , unter Berücksichtigung der Geometrie der Anodenbrücke und der Kontaktierung, auch den Flächenwiderstand des Anodenmaterials.

Wesentlich für die Anwendung von Gleichung (5.1) ist die Kenntnis des lokal durch jedes Pixel fließenden Stromes  $I_i$ . Über die Proportionalität zwischen treibendem Strom und

Elektrolumineszenzintensität lässt sich ein Kalibrierungsverfahren zur Bestimmung des lokalen Stromes  $I_i$  aus der lokalen Intensität  $\Phi_i$  entwickeln. Dazu lässt sich die zusammengefasste Form von Gleichung (3.8) mit der Shockley-Gleichung (2.5) verknüpfen, sodass gilt:

$$\Phi_i = C \cdot \left( \frac{I_i}{I_s} \right)^n = \kappa \cdot I_i^n. \quad (5.5)$$

In Gleichung (5.5) ist  $\kappa = C/I_s^n$  eine Kalibrierungskonstante und  $n$  eine Zahl zwischen 1 und 2. Bei der Ableitung dieser Kalibrierfunktion ist bemerkenswert, dass die Potenz, die zu einer Abweichung von einem linearen Zusammenhang zwischen Strom und Elektrolumineszenzintensität führt, nominell dem Diodenidealitätsfaktor  $n$  entspricht. Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, ist  $n$  idealerweise ein Maß für das Verhältnis zwischen strahlendem und nicht-strahlendem Rekombinationsstrom. Der für  $n > 1$  superlineare Zusammenhang aus Gleichung (5.5) bedeutet also, dass die Effizienz der strahlenden Rekombination mit steigendem Injektionsstrom zunimmt. Dies wiederum bedeutet, dass nicht-strahlende Kanäle mit steigendem Injektionsstrom ausgelöscht werden, möglicherweise durch das Auffüllen von Fallen-Zuständen bzw. Sättigung der Störstellenrekombination. Die Potenz der Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der Ladungsträgerkonzentration unterstützt diese Argumentation: während die Rate der Störstellenrekombination nur proportional einer Ladungsträgerkonzentration ist (monomolekular), z.B.  $R_{\text{SRH}} \propto n_e$ , folgt die Rate der strahlenden Rekombination einem bimolekularen Zusammenhang ( $R_{\text{bm}} \propto n_e n_h$ ), hängt also von beiden Ladungsträgerkonzentrationen ab [50, 52]. Bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen, respektive Injektionsströmen, dominiert also die Rate der nicht-strahlenden Rekombination, während mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration verstärkt strahlende Rekombination auftritt, und daher die EL-Ausbeute steigt. Durch den Vergleich der Idealitäten der unbeleuchteten  $JV$ -, der  $V_{\text{oc}}(\Phi)$ - und der  $\Phi(V)$ -Kennlinie konnten Wetzelaer et al. dieses Verhalten bestätigen [74]. Die stringente Einbeziehung einer Nichtidealität in das verallgemeinerte Plancksche Strahlungsgesetz würde zeigen, dass der Idealitätsfaktor in Gleichung (5.5) streng genommen das Verhältnis der Idealitäten der  $JV$ - und der  $\Phi(V)$ -Kennlinien ist. Da für die EL-Emission des Ladungstransferzustandes von Polymer:Fulleren-Mischungen einer Vielzahl von Materialien eine Idealität gleich eins ermittelt werden konnte [56, 74, 75], wird die  $\Phi(V)$ -Kennlinie hier ebenfalls mit  $n = 1$  beschrieben, sodass die Idealität in Gleichung (5.5) dem Idealitätsfaktor der widerstandsbereinigten  $JV$ -Kennlinie entspricht.

Mit Gleichung (5.5) ist nun ein Zusammenhang zur Berechnung der lokal fließenden Ströme aus der EL-Intensität gegeben. Die Unbekannten  $n$  und  $\kappa$  können dafür in einer Anpassungsroutine mit der Randbedingung

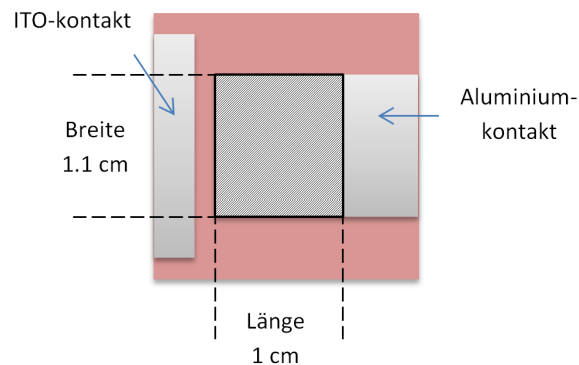
$$I_{\text{ext}}(V) = \sum_i I_i(V) = \kappa^{-1} \sum_i \Phi_i^{1/n} \quad (5.6)$$

numerisch aus dem extern gemessenen Stromfluss bestimmt werden.

## 5.2 Ergebnisse

Im vorhergehenden Abschnitt wurde mit dem Mikrodioden-Modell eine Methode erläutert, die eine umfassende Charakterisierung des Schichtaufbaus einer Solarzelle anhand der Berechnung lokaler Spannungen und Ströme erlaubt. Die Spannungs- und Stromprofile an verschiedenen extern definierten Arbeitspunkten werden für die Anpassung an ein erweitertes Ersatzschaltbild genutzt und damit die im Schichtaufbau involvierten Widerstände extrahiert.

Diese Art der Charakterisierung wurde nun genutzt, um aktuell relevante Polymere in deren Mischung mit Fullerenderivaten zu charakterisieren. Folgende Mischungen wurden untersucht und verglichen: P3HT:PCBM, PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und ein Polymer „PJD“ (englisch *Polymer John Doe*) eines Chemieunternehmens, ebenfalls gemischt mit PC<sub>71</sub>BM. Alle Solarzellen wurden in der gleichen Geometrie, abgebildet in Abbildung 5.3, und dem gleichen Schichtaufbau (ITO/PEDOT:PSS/Polymer:Fulleren/Mg/Al) hergestellt. Der überlappende Bereich beider Elektroden definiert in dieser Geometrie eine Solarzellenfläche von 1.1 cm<sup>2</sup>. Die ITO-Elektrode wurde an den Seiten entfernt um einen parallelen Stromfluss entlang der Länge der Solarzelle zu gewährleisten. Andernfalls kann es zu einem Stromfluss außerhalb der durch die Kathode definierten Fläche kommen [101]. Die Geometrie der P3HT:PCBM-Zelle unterscheidet sich mit einer Breite von 1.7 cm und einer Länge von 1.2 cm von dieser Standard-Geometrie, da diese aus einer früheren Serie stammt.



**Abb. 5.3:** Geometrie der MDM-Proben.

Während der ELI-Messungen wurden die Solarzellen in einem Probenhalter mit Vierleiteranschluss elektrisch kontaktiert, vorgegebene Ströme auf die Leitungen der Solarzelle geprägt und die entsprechenden Spannungen gemessen. Zwecks Hintergrundkorrektur wurde je Probe ein Hintergrundbild ohne elektrische Anregung bei sonst gleichen Bedingungen aufgenommen und von allen zugehörigen EL-Aufnahmen subtrahiert.

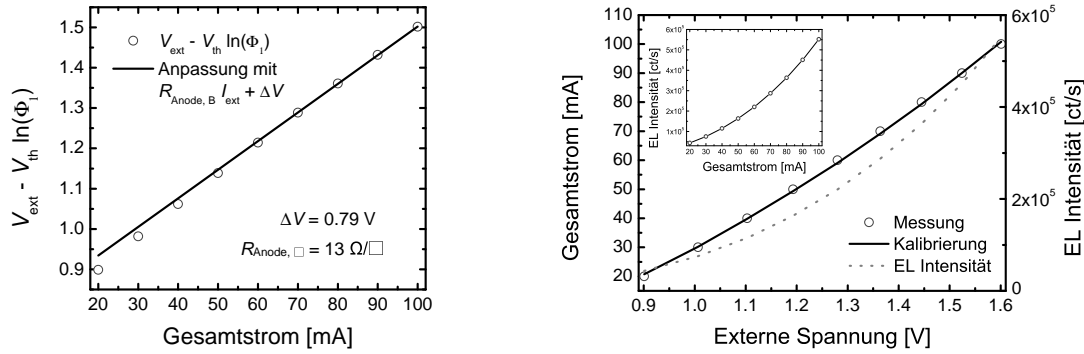
Zusätzlich wurden die Proben mittels *IV*-Messungen unter dem Sonnensimulator hinsichtlich ihrer photovoltaischen Eigenschaften charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

**Tab. 5.1:** Ergebnisse der photovoltaischen Charakterisierung mittels *IV*-Messungen.

Material	$\eta$ [%]	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]
P3HT:PCBM	2.83	52.49	8.57	0.63
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	4.63	56.03	9.23	0.895
PJD:PC <sub>71</sub> BM	5.33	60.49	11.49	0.767

### P3HT:PCBM

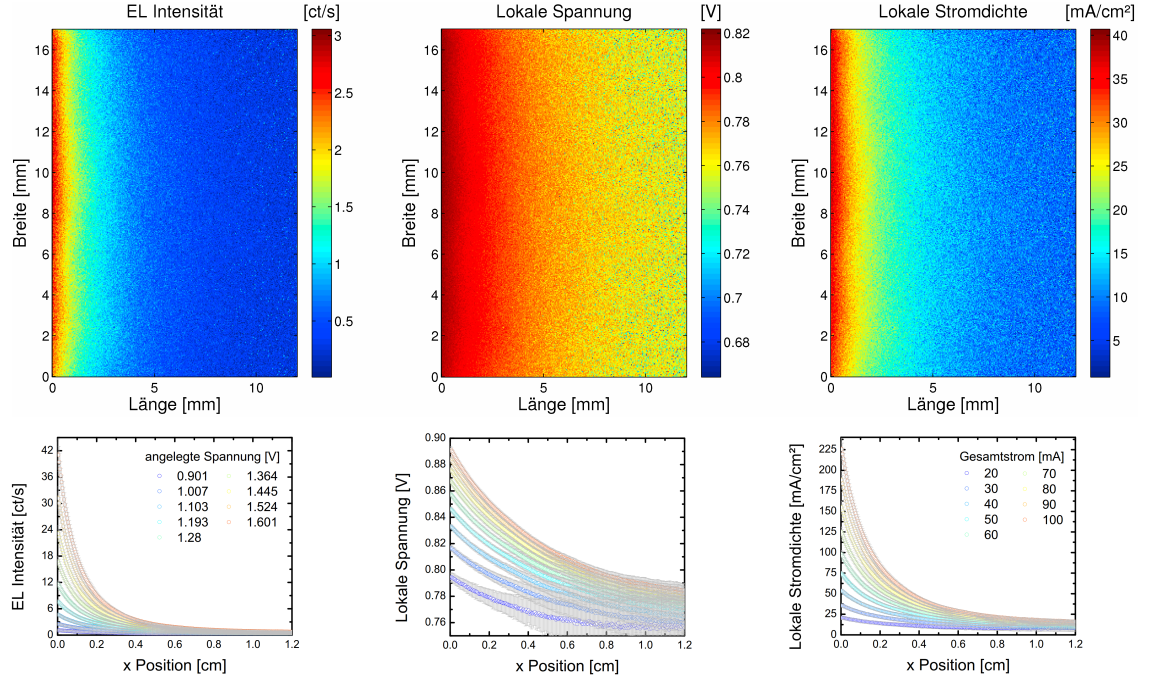
Anhand der MDM-Auswertung wurden die lokalen EL-Intensitäten an allen extern definierten Arbeitspunkten in lokale Aktivsschicht-Spannungen und -Ströme umgerechnet. Die lineare Anpassung der Spannungsdifferenz gemäß Gleichung (5.4) ergab eine Offsetspannung von  $\Delta V = (0.790 \pm 0.016) \text{ V}$  und einen Flächenwiderstand von  $R_{\text{Anode}, \square} = (13.00 \pm 0.33) \Omega/\square$  für die ITO-Brücke und ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6) ergab einen superlinearen Zusammenhang zwischen EL-Intensität und elektrischem Strom mit der Potenz  $n = 1.52 \pm 0.02$ .



**Abb. 5.4:** Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der P3HT:PCBM-Probe. Links: Lineare Anpassung gemäß Gleichung (5.4) zur Bestimmung der Offsetspannung  $\Delta V$  und des Flächenwiderstandes der Anode. Rechts: Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6). Das Inset zeigt den superlinearen Zusammenhang zwischen der flächig aufsummierten EL-Intensität und dem fließenden Gesamtstrom.

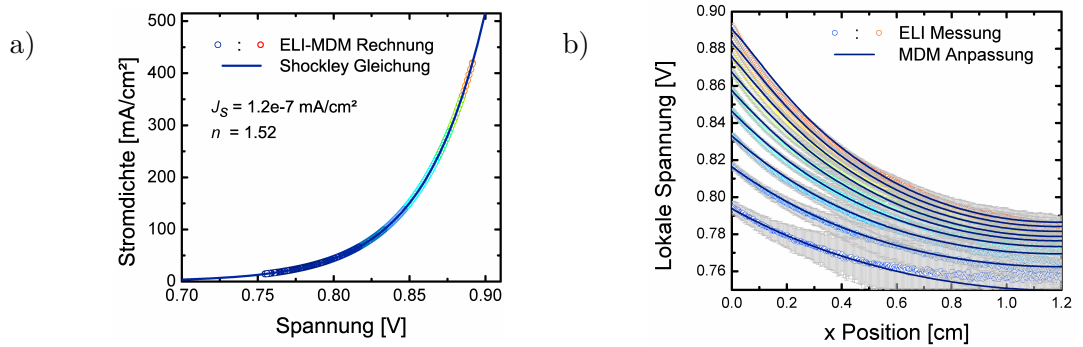
In Abbildung 5.5 sind Beispielbilder der P3HT:PCBM-Probe bei einer externen Spannung  $V_{\text{ext}} = 1.01 \text{ V}$  und einem Gesamtstrom von  $I_{\text{ext}} = 30 \text{ mA}$  dargestellt. Die Profile für alle Arbeitspunkte in Abbildung 5.5 wurden durch Mittelung der jeweiligen Bilder über die Zellbreite berechnet, die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Werden alle berechneten Datenpaare, d.h. Stromdichte und Spannung je Pixel je Arbeitspunkt, in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt, erhält man aus den ELI-Messungen die von Serienwiderstandseinflüssen befreite *JV*-Dunkelkennlinie der Aktivschicht. Die Kennlinie der P3HT:PCBM-Probe ist in Abbildung 5.6 dargestellt, die Farben der Punkte korrespondieren mit dem jeweiligen globalen Arbeitspunkt, aus dessen zugehöriger EL-Aufnahme die Datenpaare entstammen. Da die MDM-Auswertung auf den Formeln (2.5) und (3.8) basiert, wird eine exponentiell verlaufende *JV*-Kennlinie ex-



**Abb. 5.5:** EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer P3HT:PCBM-basierten Solarzelle am Arbeitspunkt  $V_{\text{ext}} = 1.01$  V,  $I_{\text{ext}} = 30$  mA und zugehörige Profile an allen Arbeitspunkten.

trahiert. Aus dieser lassen sich nun direkt die Diodenparameter Sättigungsstromdichte  $J_s$  und Idealität  $n$  bestimmen.



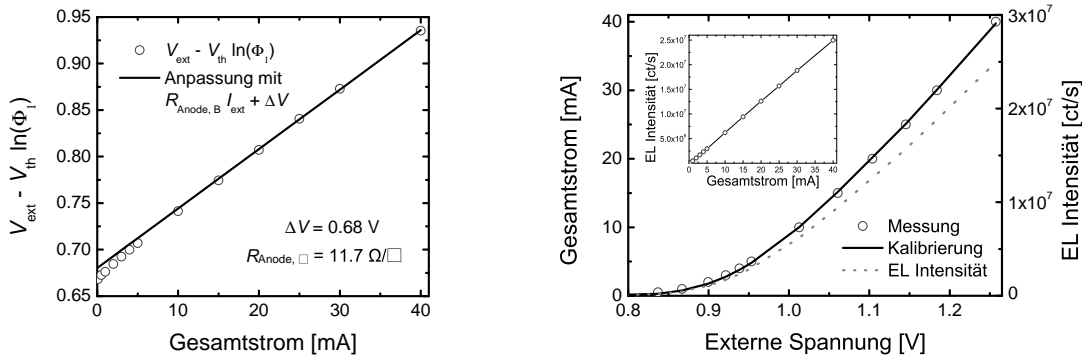
**Abb. 5.6:** a) Bereinigte  $JV$ -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der P3HT:PCBM-Probe. Die verschiedenen Farben in der  $JV$ -Kennlinie korrespondieren mit den jeweiligen EL-Aufnahmen, aus welchen die Datenpunkte stammen.

Wie vorab erläutert, werden die Stromprofile für die Anpassung der Spannungsprofile mittels Gleichung (5.1) genutzt. Dabei werden einzig die im Schichtaufbau involvierten Widerstände angepasst, also die Flächenwiderstände von Anode und Kathode sowie der zusammengefasste Widerstand von Aktivschicht und deren Grenzflächen. Die Anpassung der Spannungsprofile erfolgt für alle Arbeitspunkte gleichzeitig, d.h. mit nur einem Datensatz dieser Widerstände. Die so angepassten Profile sind für die P3HT:PCBM-Probe in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind mit den übrigen Ergebnissen

der MDM-Auswertung für alle Materialsysteme in Tabelle 5.2 auf Seite 54 zusammengefasst.

### PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM

Die anhand der P3HT:PCBM-Probe beschriebene Methodik wurde in identischer Weise auf die PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-basierte Probe angewendet. Die lineare Anpassung der Spannungsdifferenz gemäß Gleichung (5.4) ergab dabei eine Offsetspannung von  $\Delta V = (0.680 \pm 0.009) \text{ V}$  und einen Flächenwiderstand von  $R_{\text{Anode}, \square} = (11.70 \pm 0.57) \Omega/\square$  für die ITO-Brücke und ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6) ergab mit  $n = 1.009 \pm 0.007$  einen direkten linearen Zusammenhang zwischen EL-Intensität und elektrischem Strom.



**Abb. 5.7:** Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Probe. Links: Lineare Anpassung gemäß Gleichung (5.4) zur Bestimmung der Offsetspannung  $\Delta V$  und des Flächenwiderstandes der Anode. Rechts: Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6). Der Einsatz zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der flächig aufsummierten EL Intensität und dem fließenden Gesamtstrom.

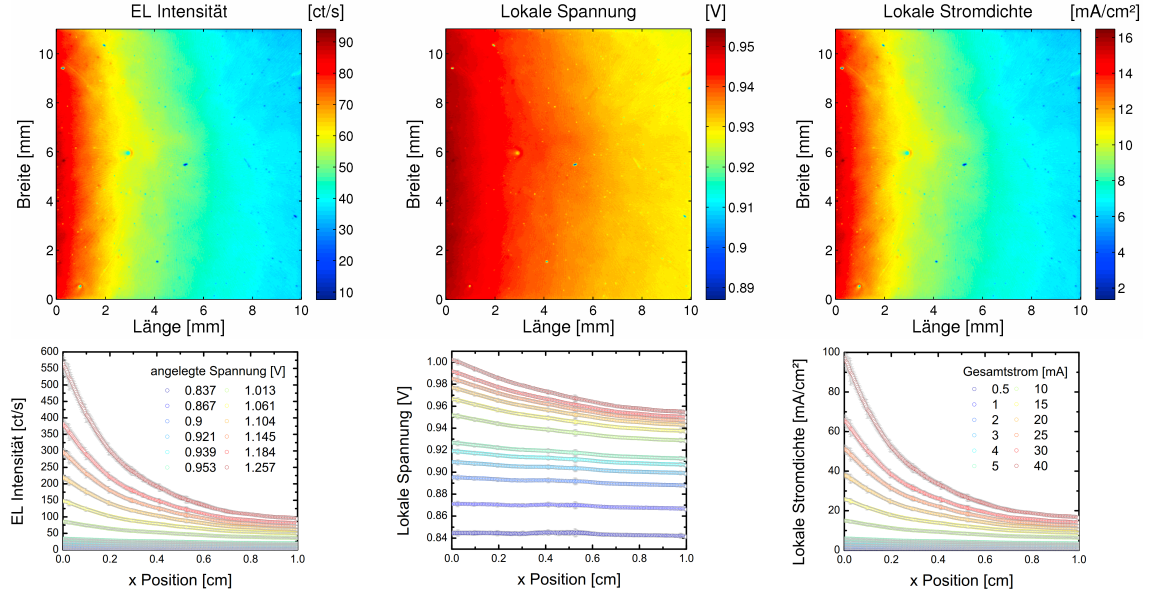
Beispielbilder der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Probe bei einer externen Spannung  $V_{\text{ext}} = 1.01 \text{ V}$  und einem Gesamtstrom von  $I_{\text{ext}} = 10 \text{ mA}$  sind in Abbildung 5.8 zusammen mit den zugehörigen Profilen an allen Arbeitspunkten gezeigt.

Die aus den ELI-Messungen bestimmte  $JV$ -Kennlinie der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Probe ist in Abbildung 5.9 zusammen mit den an Gleichung (5.1) angepassten Spannungsprofilen dargestellt.

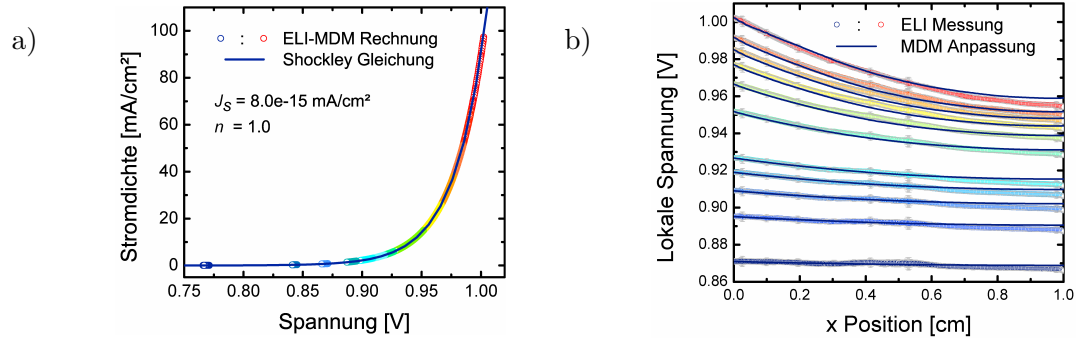
### PJD:PC<sub>71</sub>BM

Hier ergab die lineare Anpassung der Spannungsdifferenz gemäß Gleichung (5.4) eine Offsetspannung von  $\Delta V = (0.615 \pm 0.005) \text{ V}$  und einen Flächenwiderstand von  $R_{\text{Anode}, \square} = (10.50 \pm 0.23) \Omega/\square$ , die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 zusammengefasst. Die Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6) ergab einen superlinearen Zusammenhang zwischen EL-Intensität und elektrischem Strom mit  $n = 1.5 \pm 0.01$ .

In Abbildung 5.11 sind Beispielbilder der PJD:PC<sub>71</sub>BM-Probe bei einer externen Spannung  $V_{\text{ext}} = 0.84 \text{ V}$  und einem Gesamtstrom von  $I_{\text{ext}} = 10 \text{ mA}$  zusammen mit den zuge-



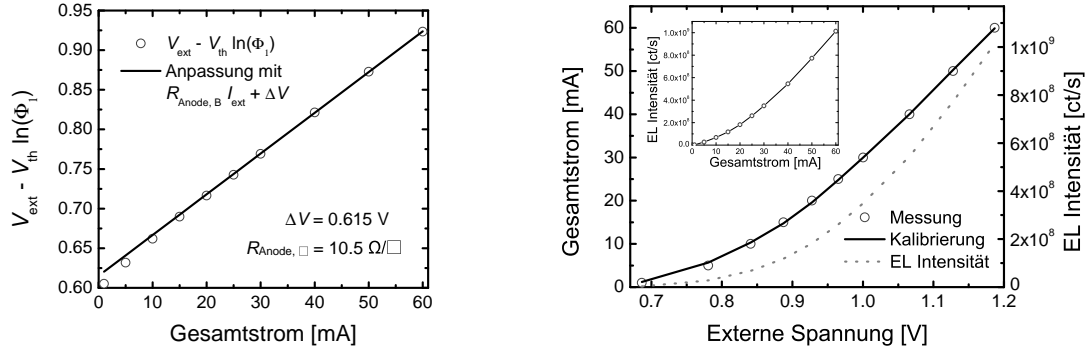
**Abb. 5.8:** EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-basierten Solarzelle am Arbeitspunkt  $V_{\text{ext}} = 1.01 \text{ V}$ ,  $I_{\text{ext}} = 10 \text{ mA}$  und zugehörige Profile an allen Arbeitspunkten.



**Abb. 5.9:** a) Bereinigte  $JV$ -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Probe.

hören Profilen an allen Arbeitspunkten dargestellt. Im Gegensatz zu der P3HT:PCBM- und der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Probe ist die Verteilung von lokaler EL-Intensität, Spannung und Stromdichte nicht uniform über die Zellbreite. Stattdessen nehmen die Werte zu den Rändern der Probe hin zu. Dieses Verhalten wird durch eine fehlerhafte Strukturierung der ITO-Schicht verursacht, die als Resultat breiter als die Kathode ist und innerhalb der ITO-Schicht zu einer Stromverteilung über die Ränder der Probe hinaus führt. Dieses fehlerhafte bzw. unterschätzte Breite der ITO-Schicht erklärt auch den verringerten Flächenwiderstand der ITO-Brücke in Abbildung 5.10.

Die aus den ELI-Messungen bestimmte  $JV$ -Kennlinie der PJD:PC<sub>71</sub>BM-Probe ist in Abbildung 5.12 zusammen mit den an Gleichung (5.1) angepassten Spannungsprofilen dargestellt.



**Abb. 5.10:** Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der PJD:PC<sub>71</sub>BM-Probe. Links: Lineare Anpassung gemäß Gleichung (5.4) zur Bestimmung der Offsetspannung  $\Delta V$  und des Flächenwiderstandes der Anode. Rechts: Stromkalibrierung gemäß der Formeln (5.5) und (5.6). Der Einsatz zeigt den superlinearen Zusammenhang zwischen der flächig aufsummierten EL Intensität und dem fließenden Gesamtstrom.

### 5.3 Vergleich der Materialsysteme

Die Ergebnisse der MDM-Auswertung aller untersuchten Materialsysteme sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

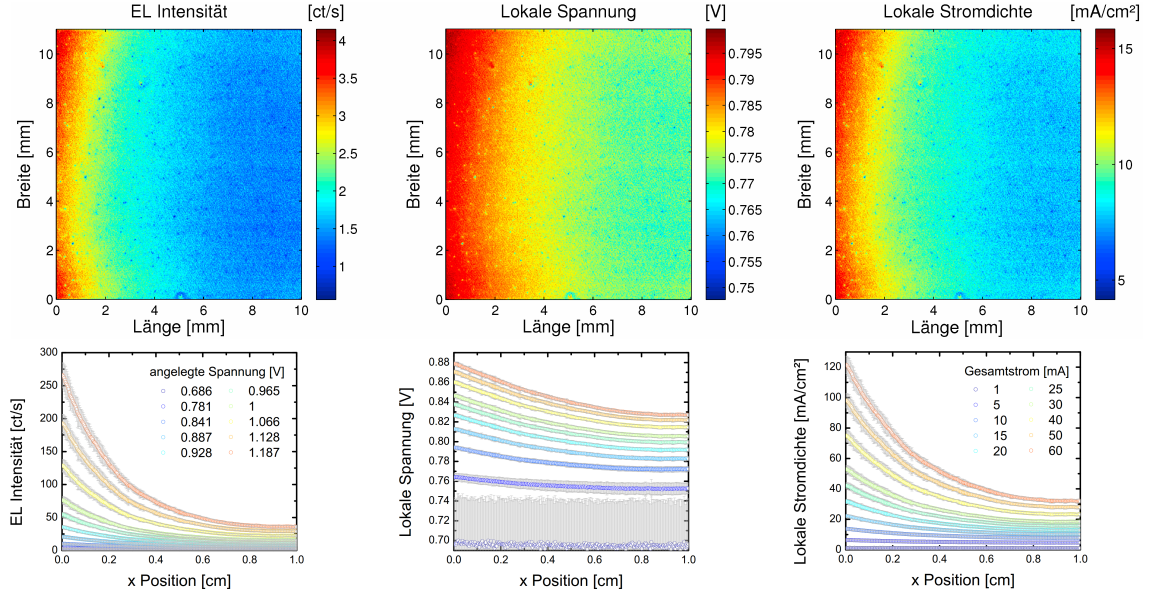
Es zeigt sich, dass der Flächenwiderstand der transparenten Elektrode robust extrahiert werden kann und nahe an dem vom Hersteller spezifizierten Wert von  $12.5 \Omega/\square$  liegt. Der extrahierte Flächenwiderstand der Kathode ist hingegen mit einer enormen Unsicherheit behaftet. Allerdings ist das nicht verwunderlich, da dieser zwei Größenordnungen geringer als der Flächenwiderstand der Anode ist und somit die Strom- und Spannungsverteilung kaum beeinflusst. Der lokale Serienwiderstand, repräsentativ für den Volumenwiderstand der Aktivschicht sowie der Kontaktwiderstände zu den Elektroden, kann ebenfalls bestimmt werden und unterscheidet sich für die drei Materialsysteme relativ stark. Der Vergleich der Spannungsprofile der drei Materialsysteme zeigt, dass unter Vernachlässigung der Kathode letztlich das Verhältnis des Flächenwiderstands der Anode zu dem lokalen Serienwiderstand den Verlauf der lokalen Spannung beeinflusst. Je kleiner dieses Verhältnis ist, umso kleiner fällt die graduelle Verringerung der lokalen Spannung aus.

Durch Nutzung des MDM wurde die Dunkel- $JV$ -Kennlinie der Aktivschichten der jeweiligen Proben extrahiert. Nun lässt sich anhand der Dunkelkennlinie und unter Kenntnis des Photostromes, bestimmt durch eine  $IV$ -Messung unter simulierter AM1.5 Beleuchtung, eine Abschätzung der korrespondierenden Leerlaufspannung machen. Dazu wird Gleichung (2.5) unter Leerlaufbedingung ( $J(V_{\text{oc}}) = 0$ ) nach der Spannung umgestellt:

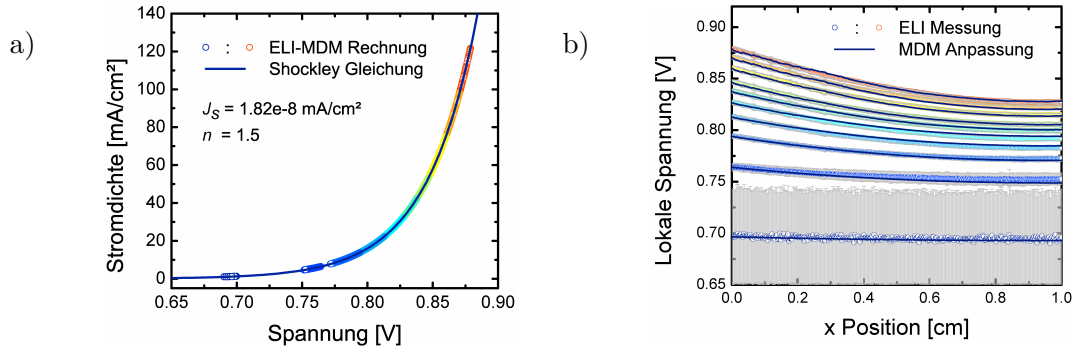
$$V_{\text{oc}} = nV_{\text{th}} \left( \frac{J_{\text{ph}}}{J_s} + 1 \right) \quad (5.7)$$

Der Unterschied zwischen mittels MDM abgeschätzter und experimentell bestimmter Leerlaufspannung liegt letztlich in der durch Photodotierung größeren Leitfähigkeit der Aktivschicht unter Beleuchtung und der damit veränderten Widerstände. Darüber hinaus setzt Gleichung (5.7) die Gültigkeit des Superpositionsprinzips von Hell- und Dunkel-





**Abb. 5.11:** EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer PJD:PC<sub>71</sub>BM-basierten Solarzelle am Arbeitspunkt  $V_{\text{ext}} = 0.84$  V,  $I_{\text{ext}} = 10$  mA und die zugehörigen Profile an allen Arbeitspunkten.



**Abb. 5.12:** a) Bereinigte  $JV$ -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der PJD:PC<sub>71</sub>BM-Probe.

strömen voraus. Da der Photostrom organischer Solarzellen meist nicht konstant sondern spannungsabhängig ist [102], kann dieses Prinzip nicht zwangsläufig angewendet werden.

Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Materialien so fallen enorme Unterschiede in der Sättigungsstromdichte  $J_s$  und dem Diodenidealitätsfaktor  $n$  auf. Gleichzeitig weist der Zusammenhang zwischen der integrierten EL-Intensität und dem durch die Probe fließendem Strom für P3HT:PCBM und PJD:PC<sub>71</sub>BM eine superlineare Abhängigkeit mit  $n_{\text{P3HT}} = 1.52$  und  $n_{\text{PJD}} = 1.5$  gemäß Gleichung (5.5) auf während die Abhängigkeit für PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit  $n = 1$  linear ist.

Da  $n$  ein Maß für das Verhältnis zwischen Band-zu-Band- bzw. bimolekularer ( $n = 1$ ) und Störstellenrekombination ( $n = 2$ ) ist, lässt sich aus  $n \approx 1.5$  schließen, dass entweder (a) die Konzentration von Fallenzuständen deutlich größer ist als die in PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM und so mehr Ladungsträger über diese Fallenzustände rekombinieren, oder aber (b) der Anteil bimolekularer Rekombination insgesamt geringer ist, wodurch die Störstellenre-

**Tab. 5.2:** Zusammenstellung der Ergebnisse der MDM-Auswertung an den untersuchten Materialsystemen.

Parameter	P3HT:PCBM	PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	PJD:PC <sub>71</sub> BM
$R_{\text{Anode}, \square} [\Omega/\square]$	$12.4 \pm 0.94$	$13.4 \pm 2.56$	$13.3 \pm 1.9$
$R_{\text{Kathode}, \square} [m\Omega/\square]$	$142 \pm 820$	$170 \pm 370$	$132 \pm 207$
$R_s [m\Omega\text{cm}^2]$	$158 \pm 68$	$432 \pm 230$	$995 \pm 253$
$J_s [\text{mA}/\text{cm}^2]$	$1.2\text{e-}7$	$8\text{e-}15$	$1.82\text{e-}8$
$n$	$1.52 \pm 0.02$	$1.01 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.01$
$V_{\text{oc}} [\text{mV}]$	$711 \pm 9$	$897 \pm 7$	$778 \pm 6$
$\Delta V_{\text{oc}} [\text{mV}]$	98	2	11

kombination relativ zur Gesamtrekombination größer wird. Aus elektrischen Messungen an P3HT:PCBM-Dioden und begleitenden Simulationen ist bekannt, dass der Ladungsträgertransport in diesen Materialien nahezu frei von Fallenzuständen stattfindet [74]. Aus Ladungsträgerflugzeitmessungen an P3HT:PCBM ist auch bekannt, dass die Rate der bimolekularen Rekombination etwa um einen Faktor  $10^4$  geringer ist als die Rate, die sich aus der Langevin-Formel anhand der Ladungsträgermobilitäten für gering leitfähige Materialien berechnen lässt [103]. Damit erschließt sich Fall (b): in P3HT:PCBM-Zellen ist nicht die Konzentration von Fallenzuständen größer, stattdessen kommt die Störstellenrekombination auch bei geringer Konzentration von Fallenzuständen stärker zur Geltung, da die Rate der bimolekularen Rekombination insgesamt deutlich verringert ist [104].

Die Begründung für die reduzierte bimolekulare Rekombinationsrate liegt vermutlich in einem wesentlichen Unterschied zwischen P3HT:PCBM und PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen: die Morphologie der Aktivschicht. Um einen ausreichenden Ladungsträgertransport über geschlossene Perkolationspfade in P3HT:PCBM Solarzellen zu gewährleisten, werden diese typischerweise thermisch nachbehandelt. Dabei bilden sich verschiedene Phasen aus: eine kristalline Phase aus P3HT sowie eine aggregierte Phase von PCBM und in dessen Randbereichen eine amorphe Mischphase aus P3HT und PCBM. Die resultierende Grenzfläche zwischen der P3HT- und PCBM-Phase ist demnach gegenüber einer homogenen Durchmischung deutlich geringer. Für Ladungsträger einer Spezies, z.B. Loch-Polaronen, die auf Perkolationspfaden in der P3HT-Phase transportiert werden, bedeutet das eine sinkende Wahrscheinlichkeit in den Coulombradius eines jeweils anderen Ladungsträgers zu gelangen, in diesem Beispiel Elektron-Polaronen in der PCBM-Phase. Aufgrund ausreichender Mobilitäten für beide Ladungsträgersorten ist eine thermische Behandlung von PCDTBT:PCBM-Solarzellen weder nötig noch vorteilhaft [105, 106]. Im Gegensatz zu der kristallinen P3HT-Phase liegt PCDTBT im Gemisch mit PC<sub>71</sub>BM amorph vor. Die für bimolekulare Rekombination zur Verfügung stehende Grenzfläche zwischen beiden Materialien ist damit deutlich größer, sodass Ladungsträger in erster Linie bimolekular anstatt über Fallenzustände rekombinieren [107]. Der Vergleich der absoluten EL-Intensität bei gleichem Injektionsstrom (vgl. Abbildungen 5.5, 5.8 und 5.11) zeigt ebenso,

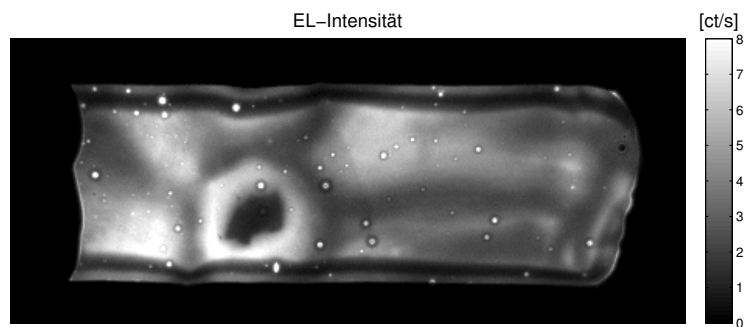
dass die EL-Ausbeute von PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM um eine Größenordnung gegenüber der von P3HT:PCBM und PJD:PC<sub>71</sub>BM gesteigert ist.

Während es sich bei P3HT:PCBM und PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM um ausführlich untersuchte Materialsysteme handelt, gibt es aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen keine publizierten Studien über das Polymer PJD. Aus dem Vergleich der bekannten Materialsysteme lässt sich jedoch für PJD schließen, dass eine Vergrößerung der Amorphizität bzw. eine Verringerung der Größe der Donor- und Akzeptor Domänen potentiell positive Auswirkungen auf das Rekombinationsverhalten und damit auf den Wirkungsgrad hätte. Eine Änderung der Morphologie kann bspw. durch Fullerenderivatisierung [108], gezielte Variation der Seitenketten des Polymers [49] oder der Nutzung von Lösemitteln mit hohem Dampfdruck, z.B. Chloroform, erzielt werden.



## 6 Quantitative Auswertung inhomogener Solarzellen

Mit dem MDM wurde eine umfassende Auswertungsmethode für Dünnschichtsolarzellen entwickelt. Eine wesentliche Beschränkung ist allerdings die Voraussetzung der flächigen Homogenität der Solarzelle, sodass die quantitative Beschreibung lokal auftretender Defekte oder Änderungen der Materialparameter nicht möglich ist. Damit können die EL-Intensitäten von Proben wie in Abbildung 6.1 nicht eindeutig dem zu Grunde liegenden Kontrastmechanismus (vgl. mit Gleichung (3.8)) zugeordnet werden. Aus diesem Grund

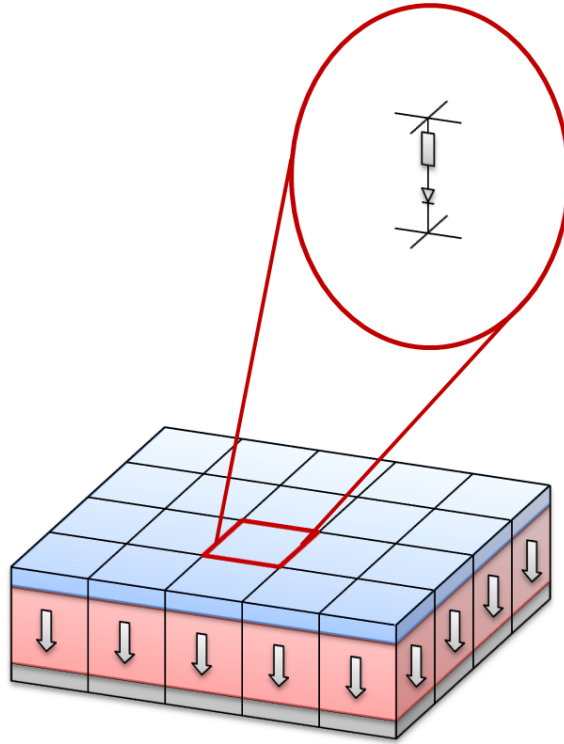


**Abb. 6.1:** EL-Aufnahme einer Polymer-Solarzelle mit stark inhomogener Emission.

wurde die quantitative bildgebende EL (englisch *quantitative electroluminescence imaging*, **QuELI**) entwickelt, die auf dem vereinfachten Ersatzschaltbild in Abbildung 6.2 basiert. Jedes Pixel wird darin durch eine unabhängige ideale ( $n = 1$ ) Diode und einen Serienwiderstand beschrieben.

### 6.1 Übersicht über existierende Methoden

Insbesondere aufgrund der Nutzung der bildgebenden Lumineszenzdetektion in der Silizium-Photovoltaik existieren bereits zahlreiche Methoden für die orts aufgelöste Bestimmung von Materialeigenschaften mittels Elektrolumineszenz. Auf der Reabsorption von EL-Strahlung innerhalb der Basis einer Solarzelle zeigten Würfel et al. die Bestimmung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslängen durch spektrale Selektion des EL-Signals [109]. Darüber hinaus bestand schon früh enormes Interesse an der Information eines lokalen Serienwiderstands zur Qualitätskontrolle der Metallisierung sowie des Emitters. Die dazu entwickelten Methoden sollen hier kurz diskutiert werden.



**Abb. 6.2:** Zerlegung der Solarzellenfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild für die QuELI-Methode.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung lokaler Serienwiderstände basieren alle auf dem Modell unabhängiger idealer Dioden (vgl. mit Abbildung 6.2). Darin ist jede Diode über einen Serienwiderstand mit den externen Kontakten verbunden. Die extern angelegte Spannung  $V_{\text{ext}}$  teilt sich in diesem Bild also lokal auf den Spannungsabfall über Diode und Serienwiderstand auf:

$$V_{\text{ext}} = V_i + V_{R_{s,i}}. \quad (6.1)$$

Der lokale Serienwiderstand wird dann aus der Differenz zwischen extern angelegter Spannung und lokaler Diodenspannung bezogen auf die lokal fließende Stromdichte  $J_i$  bestimmt:

$$R_{s,i} = \frac{V_{\text{ext}} - V_i}{J_i}. \quad (6.2)$$

Während die externe Spannung während der ELI-Messung aufgezeichnet wird, müssen die lokale Spannung und die lokale Stromdichte aus den Messsignalen berechnet werden. Die lokale Spannung wird grundsätzlich aus der lokalen EL-Intensität nach Gleichung 3.8 berechnet. Die Methoden unterscheiden sich letztlich in der Bestimmung des Vorfaktors  $C_i$  aus Gleichung 3.8 sowie in der Berechnung lokaler Stromdichten in Gleichung 6.2.

### 6.1.1 Ramspeck et al. [110]

Zur Berechnung von  $R_{s,i}$  kombinieren Ramspeck et al. ELI mit der Methode der Lock-In-Thermographie, welche die lokale Leistungsdissipation mit einer Wärmebildkamera aufzeichnet. Konkret wird die lokale Spannung  $V_i$  anhand von Gleichung 3.8 aus der lokalen EL-Intensität bestimmt. Der dafür notwendige Vorfaktor  $C_i$  wird durch eine zusätzliche EL-Aufnahme bei einer sehr niedrigen angelegten Spannung respektive geringen Stromfluss bestimmt. Unter Vernachlässigung des lokalen Serienwiderstands gilt dann  $V_i \approx V_{\text{ext}}$ , sodass  $C_i$  berechnet werden kann. Die lokale Stromdichte  $J_i$  wird aus der flächenbezogenen lokalen Leistungsdissipation  $P_i = J_i V_i$  berechnet.

Der Vorteil der Methode liegt darin, dass die lokale Stromdichte anhand der Leistungsdissipation bestimmt wird. Es ist also kein lokales Modell, z.B. eine ideale Diode, für die Berechnung von  $J_i$  erforderlich.

Nachteilig ist allerdings, dass die Methode insgesamt drei Aufnahmen mit zwei verschiedenen Messplätzen benötigt. Das erfordert die fehlerfreie Überlagerung der EL- und Thermographie-Aufnahme. Die im Vergleich zu Si-CCD-Kameras geringere Auflösung von Wärmebildkameras erfordert zusätzlich die Anpassung der EL-Aufnahme an die Auflösung der Leistungs-Aufnahme durch eine Mittelungsprozedur. Die Art der Mittelungsprozedur kann dabei bereits Einfluss auf die zu berechnenden Parameter haben. Darüber hinaus muss der Thermographie-Messplatz auf die korrekte Messung der absoluten Leistungsdissipation kalibriert werden. Die Bestimmung des Lumineszenzvorfaktors  $C_i$  anhand einer Aufnahme bei niedrigen Anregungsbedingungen erfordert lange Integrationszeiten aufgrund der geringen EL-Intensität. Je höher die extern angelegte Spannung bzw. der gesamtheitlich fließende Strom ist, umso größer ist zugleich der Fehler in der Bestimmung von  $C_i$ .

### 6.1.2 Hinken et al. [111]

Hinken et al. nutzen das Modell unabhängiger idealer Dioden in der für  $V \gg V_{\text{th}}$  genäherten Form von Gleichung (2.5) und erweitern es um einen lokalen Shuntwiderstand  $R_{p,i}$ :

$$J_i = J_s \exp\left(\frac{V_i}{V_{\text{th}}}\right) + \frac{V_i}{R_{p,i}}. \quad (6.3)$$

Die Berechnung des Serienwiderstands erfolgt durch eine Anpassungsroutine für jedes Pixel der Solarzelle, wofür eine Reihe von EL-Aufnahmen erforderlich ist (Hinken et al. nutzen in [111] ca. 19 Aufnahmen). Die Berechnung der lokalen Stromdichte erfolgt durch die Proportionalität zur EL-Intensität  $\Phi_i$ :

$$J_i = \frac{J_{s,i}}{C_i} \Phi_i, \quad (6.4)$$

unter der Annahme flächig konstanter  $C_i$  und  $J_s$ . Für die lokale Anpassung wird die externe Spannung

$$V_{\text{ext}} = \underbrace{V_{\text{th}} \ln \left( \frac{\Phi_i}{C_i} \right)}_{V_i} + \underbrace{R_{s,i} \left( J_i + \frac{V_i}{R_{p,i}} \right)}_{=V_{R_{s,i}}} \quad (6.5)$$

mit Gleichung (6.4) nach  $V_{\text{ext}}$  differenziert:

$$V_{\text{th}} \frac{\Phi'_i}{\Phi_i} = b \left( 1 - \Phi'_i R_{s,i} \frac{J_{s,i}}{C_i} \right). \quad (6.6)$$

Darin ist  $1/b = 1 + R_{s,i}/R_{p,i}$  und  $\Phi'_i = \Delta\Phi_i/\Delta V_{\text{ext}}$  die lokale Ableitung des EL-Signals nach der externen Spannung. In der Darstellung von  $V_{\text{th}} \Phi'_i/\Phi_i$  über  $\Phi'_i$  liegen die Datenpunkte aus der Serie von EL-Aufnahmen laut Gleichung (6.6) auf einer Geraden. Die lokale Anpassung einer linearen Funktion liefert für jedes Pixel den Anstieg  $m$ , aus welchem der Serienwiderstand

$$R_{s,i} = - \frac{C_i}{J_{s,i}} \frac{m}{b} \quad (6.7)$$

bestimmt wird. Der Faktor  $C_i/J_{s,i}$  wird durch Mittelung über die gesamte Zellfläche bestimmt:

$$\sum_i J_i = \sum_i \Phi_i \frac{J_{s,i}}{C_i} = \frac{I_{\text{ext}}}{A_{\text{px}}}. \quad (6.8)$$

In der Praxis erweist sich die sehr rechenintensive Methode aufgrund der Ableitung der lokalen EL-Intensitäten als sehr rauschanfällig und erfordert daher hohe Integrationszeiten. Zusätzlich zeigt sich, dass die Datenpunkte nicht zwingend auf einer Gerade liegen, und Serien- und Shuntwiderstand nicht vollständig voneinander getrennt werden können. Die Annahme flächig konstanter  $J_{s,i}$  und  $C_i$  verfälscht zudem die Auswertung von polykristallinen Si Solarzellen.

### 6.1.3 Haunschild et al. [112]

Die Methode nach Haunschild et al. erfordert nur zwei EL-Aufnahmen. Die erste EL-Aufnahme wird (wie bei Ramspeck et al. [110]) unter niedrigen Anregungsbedingungen aufgenommen, um den Lumineszenzvorfaktor  $C_i$  aus  $V_i \approx V_{\text{ext}}$  zu bestimmen. Daraus werden die lokalen Spannungen der zweiten EL-Aufnahme unter einer höheren angelegten Spannung berechnet. Die Berechnung der lokalen Stromdichten erfolgt anhand des Modells unabhängiger idealer Dioden. Der Kern der Methode liegt nun in der Nutzung von Fuyukis Annahme zur Berechnung der lokalen Sättigungsstromdichten. In [113] schlagen Fuyuki et al. einen Ansatz vor, nach dem die EL-Intensität einer Aufnahme bei niedrigen Spannungen proportional zur effektiven Diffusionslänge ist. Wird zusätzlich angenommen, dass die effektive Diffusionslänge der Diffusionslänge im Volumen entspricht, ist die Sättigungsstromdichte umgekehrt proportional zur Diffusionslänge im Volumen. Zusammen



mit der ersten Annahme von Fuyuki ( $\Phi \propto L_{\text{eff}}$ ) ergibt sich

$$J_{s,i} = \frac{f}{C_i} \quad (6.9)$$

als Zusammenhang zwischen Sättigungsstromdichte und Lumineszenzvorfaktor.  $f$  ist in Formel (6.9) ein Skalierungsfaktor, der durch Bezug der arithmetischen Mittelwerte der lokalen Serienwiderstände auf den zusammengefassten globalen Serienwiderstand bestimmt wird. Zunächst wird also ein von  $f$  abhängiger lokaler Serienwiderstand bestimmt:

$$R_{s,i} = \frac{V_{\text{ext}} - V_i}{f/C_i \exp(V_i/V_{\text{th}})}. \quad (6.10)$$

Anschließend erfolgt die Bestimmung des Skalierungsfaktors anhand des zusammengefassten globalen Serienwiderstands  $R_s$ :

$$fR_s = \frac{1}{N} \sum_i R_{s,i}. \quad (6.11)$$

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass keine flächig konstante Sättigungsstromdichte benötigt wird, sodass auch mc-Si Solarzellen charakterisiert werden können. Darüber hinaus werden nur zwei EL-Aufnahmen benötigt, wobei die erste jedoch unter niedriger Injektion, d.h. mit hohen Integrationszeiten aufgenommen werden muss. Ungünstig ist auch, dass ein zusammengefasster  $R_s$  aus einer globalen  $JV$ -Messung für die korrekte Skalierung der lokalen  $R_{s,i}$  benötigt wird. Als überaus fragwürdig ist indes die Nutzung von Fuyukis Annahme. Die Annahme, dass die effektive Diffusionslänge der Diffusionslänge im Volumen entspricht, ist nur dann gültig, wenn letztere deutlich geringer als die Zelldicke ist. Streng genommen ist diese Annahme also nur bei extrem schlechten mc-Si Solarzellen erfüllt.

#### 6.1.4 Breitenstein et al. [114]

Durch Nutzung eines Iterationsschemas verbesserten Breitenstein et al. die Haunschild-Methode. Unter Nutzung der selben Annahmen werden  $R_{s,i}$  und  $J_{s,i}$  solange iteriert, bis sie zwei verschiedene EL-Aufnahmen beschreiben. Damit entfällt die Notwendigkeit der EL-Aufnahme bei niedriger Spannung mit hoher Integrationszeit. Konkret wird  $R_{s,i}$  für die Initialisierung der Iteration vernachlässigt und  $C_i$  aus der ersten EL-Aufnahme berechnet. Über die Berechnung von  $V_i$  für die zweite EL-Aufnahme wird der erste lokale Serienwiderstand  $R_{s,i}$  berechnet. Diese Startwerte der Breitenstein-Methode sind also identisch mit den berechneten Werten der Haunschild-Methode. Durch Korrektur der lokalen Spannung  $V_i$  der ersten EL-Aufnahme anhand des berechneten  $R_{s,i}$  wird mit der erneuten Berechnung von  $C_i$  die Iteration gestartet und die Berechnung von  $R_{s,i}$  und  $C_i$  so lange wiederholt, bis die Änderung in  $V_i$  einen Abbruchwert unterschreitet. Durch Berechnung des Skalierungsfaktors  $f$  aus  $R_s = \langle R_{s,i} \rangle$  erfolgt wieder die Skalierung der lokalen Serienwiderstände.

Die Vorteile dieser Methode sind die gleichen wie die der Haunschild-Methode. Zusätzlich kann aber die erste EL-Aufnahme bei signifikant höheren Spannungen als bei der Haunschild-Methode gemessen werden, da der Serienwiderstandseinfluss iterativ für beide Aufnahmen einbezogen wird. Nachteilig ist erneut die Notwendigkeit eines zusammengefassten Serienwiderstands aus einer globalen  $JV$ -Messung sowie die Nutzung von Fuyukis Annahme.

### 6.1.5 Vergleich der Methoden

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass jede der bisher vorgestellten Methoden ihre Stärken wie auch Schwächen besitzt und sich keine Methode als beste ihrer Art bezeichnen lässt. Die Breitenstein-Methode bietet das höchste Maß an ortsabhängigen Parametern ( $V_i$ ,  $R_{s,i}$ ,  $J_{s,i}$ ), die aus nur zwei EL-Aufnahmen bestimmt werden, und könnte daher als fortschrittlichste Methode betrachtet werden. Gleichzeitig beruht sie auf der fragwürdigen Annahme von Fuyuki et al., und benötigt einen zusammengefassten  $R_s$  zur Skalierung der  $R_{s,i}$  anhand deren Mittelwerte. Auch dieser Ansatz der Skalierung über die arithmetischen Mittelwerte ist fragwürdig, insbesondere bei Solarzellen mit stark inhomogener Stromverteilung.

Andere Methoden benötigen zwecks Spannungskalibrierung eine EL-Aufnahme bei sehr niedrigen Spannungen einhergehend mit sehr hohen Integrationszeiten. Dieser Ansatz wurde für organische Solarzellen geprüft, scheiterte jedoch an den zu geringen EL-Ausbeuten und daher notwendigerweise zu hohen Integrationszeiten. Eine Erhöhung der externen Spannung bzw. des Injektionsstromes führt inhärent zu einer fehlerhaften Bestimmung der lokalen Spannung aufgrund des vernachlässigten Serienwiderstands und der inhomogenen Stromverteilung. Zudem lässt sich sagen, dass für die Anwendung hinsichtlich organischer Solarzellen der exakte quantitative Zahlenwert eines lokalen Parameters zunächst nebensächlich ist. Wichtig ist stattdessen eine effektive und einfach zu erreichende Trennung dieser Parameter, sodass sich beispielsweise innerhalb von Langzeitstudien eine Degradation der Metall/Aktivschicht-Grenzfläche durch die Erhöhung eines Serienwiderstands-Kontrastes erkennen lässt.

Da sich keine der vorgestellten Methoden direkt für die Analyse von EL-Aufnahmen organischer Solarzellen eignet, wurde mit „QuELI“ eine eigene Methode entwickelt. Diese basiert ebenfalls auf dem vereinfachten Ersatzschaltbild der unabhängigen idealen Dioden. Der Ansatz ist ähnlich zu dem von Hinken et al., jedoch werden unter Vernachlässigung eines lokalen Shuntwiderstandes nur zwei EL-Aufnahmen für die gleichzeitige Bestimmung von  $V_i$ ,  $J_i$ ,  $R_{s,i}$  und  $J_{s,i}$  benötigt. Darüber hinaus wird für QuELI kein zusammengefasster  $R_s$  aus der globalen Kennlinie benötigt.

## 6.2 Die QuELI-Methode

Da die Flächenwiderstände der Elektroden nicht explizit wie im MDM beschrieben werden, besteht jeder lokale „quasi-externe“ Serienwiderstand  $R_s$  aus dem Widerstand der Aktivschicht, den Kontaktwiderständen der Grenzflächen und dem lokal zusammengefassten Flächenwiderstand der Elektroden. Die Diode wird als ideal betrachtet und ausschließlich durch ihre Sättigungsstromdichte  $J_s$  beschrieben. Alle lokalen Ersatzschaltbilder sind einander parallel und direkt mit der extern angelegten Spannung  $V_{\text{ext}}$  verbunden, womit sich für die lokale Stromdichte

$$J_i = J_{s,i} \exp\left(\frac{V_{\text{ext}} - J_i R_{s,i}}{V_{\text{th}}}\right) \quad (6.12)$$

ergibt. Die Differenz der natürlichen Logarithmen zweier Strombilder  $J_{i,B}$  und  $J_{i,A}$

$$\underbrace{V_{\text{th}} \ln\left(\frac{J_{i,B}}{J_{i,A}}\right)}_{=\Delta(\ln J_i)} = \underbrace{V_{\text{ext},B} - V_{\text{ext},A}}_{=\Delta V_{\text{ext}}} - R_{s,i} \underbrace{(J_{i,B} - J_{i,A})}_{=\Delta J_i} \quad (6.13)$$

zu verschiedenen Arbeitspunkten A und B ergibt dann eine von der Sättigungsstromdichte befreite Formel für den lokalen Serienwiderstand:

$$R_{s,i} = \frac{\Delta V_{\text{ext}} - V_{\text{th}} \Delta(\ln J_i)}{\Delta J_i}. \quad (6.14)$$

Die lokale Sättigungsstromdichte  $J_{s,i}$  kann dann wiederum durch Umformung von Gleichung (6.12) berechnet werden:

$$J_{s,i} = J_i \exp\left(-\frac{V_{\text{ext}} - J_i R_{s,i}}{V_{\text{th}}}\right). \quad (6.15)$$

Die für die Berechnungen benötigte lokale Stromdichte  $J_i$  wird ebenso wie in Gleichung (5.5) für das MDM anhand des insgesamt fließenden Stromes  $I_{\text{ext}}$  aus der lokalen EL-Intensität  $\Phi_i$  und der Pixelfläche  $A_{\text{px}}$  bestimmt:

$$J_i = \frac{\Phi_i}{\sum_i \Phi_i} \cdot \frac{I_{\text{ext}}}{A_{\text{px}}}. \quad (6.16)$$

Basierend auf zwei ELI-Messungen bei verschiedenen Arbeitspunkten können so lokale elektrische Parameter der Probe berechnet werden. Neben dem lokalen Strom für die Messbedingungen A und B, dem Serienwiderstand und der Sättigungsstromdichte kann auch die lokale Spannung  $V_i = V_{\text{ext}} - J_i R_{s,i}$ , die über der Diode abfällt, berechnet werden.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist allerdings die Annahme idealer Dioden ( $n = 1$ ), sodass alle Dioden per Definition durch die gleiche Schwellenspannung charakterisiert sind. Für  $n > 1$  erhöhte Schwellenspannungen werden je nach Arbeitspunkt der ELI-Messung entweder als verringerte Sättigungsstromdichte oder erhöhter Serienwider-

stand erfasst. Dies sorgt zusätzlich dafür, dass sich die berechneten lokalen Parameter in Abhängigkeit der ausgewählten Arbeitspunkte stetig ändern. Um die Vergleichbarkeit der Parameterbilder verschiedener Proben zu gewährleisten, empfiehlt sich daher die Festlegung definierter Arbeitspunkte, deren EL-Aufnahmen für die Berechnung verwendet werden. Da die elektrischen Widerstände der Proben je nach Degradationszustand sehr unterschiedlich sein können, ist hierbei der Bezug auf die Injektionsstromdichte  $J$  sinnvoll. Um darüber hinaus die Proben bei physikalisch relevanten Injektionsbedingungen zu charakterisieren, empfiehlt sich für den Arbeitspunkt A die Kurzschlussstromdichte  $J_A = J_{sc}$ . An diesem Punkt wird die gleiche Anzahl an Ladungsträgern in die Probe injiziert wie sie unter Beleuchtung der Solarzelle extrahiert wird. Bezogen auf die globale  $JV$ -Dunkelkennlinie befindet sich die Probe dabei noch innerhalb des exponentiellen Regimes. Für den Arbeitspunkt B empfiehlt sich mit  $J_B = 5..10 \times J_{sc}$  eine deutlich höhere Injektionsstromdichte, bei welcher sich die Probe bereits im durch den Serienwiderstand limitierten Kennlinienbereich befindet.

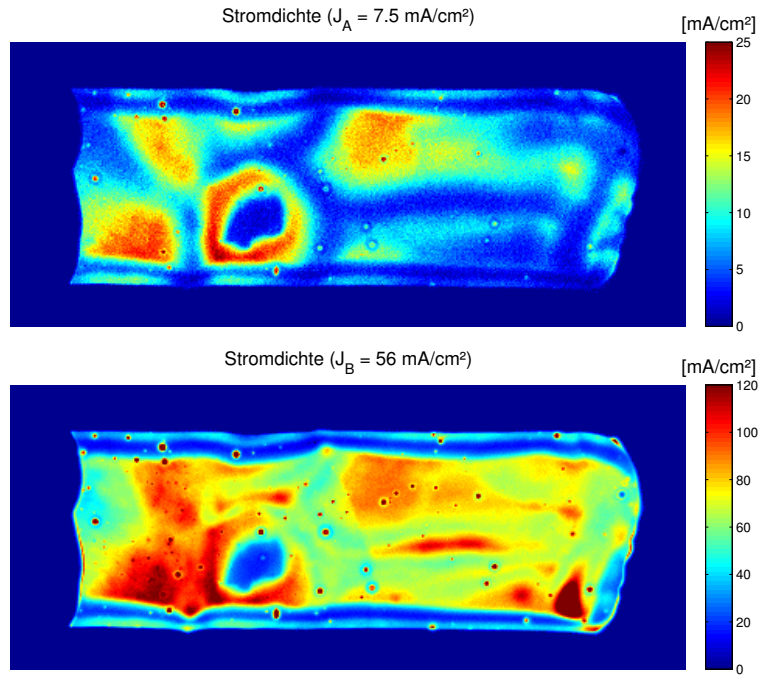
### 6.3 Ergebnisse

Die EL-Aufnahme in Abbildung 6.1 stammt von einer Solarzelle, die auf dem alternierenden Copolymer AnE-PVab gemischt mit PCBM basiert. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, tendiert dieses Materialsystem zur Entmischung von Donor- und Akzeptorphase [49]. Durch die damit induzierten Unterschiede in den lokalen Materialeigenschaften ist die Verteilung der EL-Intensität sehr inhomogen. Zusätzlich zu der Entmischung wurde die Probe etwa 1 Jahr dunkel gelagert und weist daher bereits lokale Degradationserscheinungen auf. Aufgrund der Morphologie und des Degradationszustandes werden lokale Änderungen sowohl in der Sättigungsstromdichte als auch im Serienwiderstand erwartet.

Von der in Abbildung 6.1 dargestellten Solarzelle wurden EL-Aufnahmen nahe den besagten Arbeitspunkten aufgenommen. Die lokalen Stromdichten beider Aufnahmen wurden nach Formel (6.16) aus den lokalen EL-Intensitäten ausgerechnet und sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Die lokalen Serienwiderstände und Sättigungsstromdichten wurden anschließend nach den Formeln (6.14) und (6.15) berechnet. Wie in Abbildung 6.4 gezeigt, lassen sich die Einflüsse von Serienwiderstand und Sättigungsstromdichte auf die EL-Intensität voneinander trennen und dienen so einer verbesserten Interpretation von EL-Aufnahmen. Es zeigt sich, dass die verringerte EL-Intensität am oberen und unteren Rand der Probe sowie in deren Inneren auf einen lokal erhöhten Serienwiderstand zurückzuführen ist. Während der Großteil der Probenfläche durch einen typischen Serienwiderstand von  $R_{s,i} = 5 \Omega \text{ cm}^2$  bis  $15 \Omega \text{ cm}^2$  charakterisiert ist, weisen insbesondere die Randbereiche mit bis zu  $R_{s,i} = 50 \Omega \text{ cm}^2$  sehr hohe Widerstände auf, was auf die sehr wahrscheinliche Ausbildung einer Aluminiumoxid-Schicht an der Kathode schließen lässt.

Während die berechneten lokalen Serienwiderstände innerhalb eines für organische Solarzellen sehr typischen Wertebereiches liegen, weisen die Sättigungsstromdichten übera-



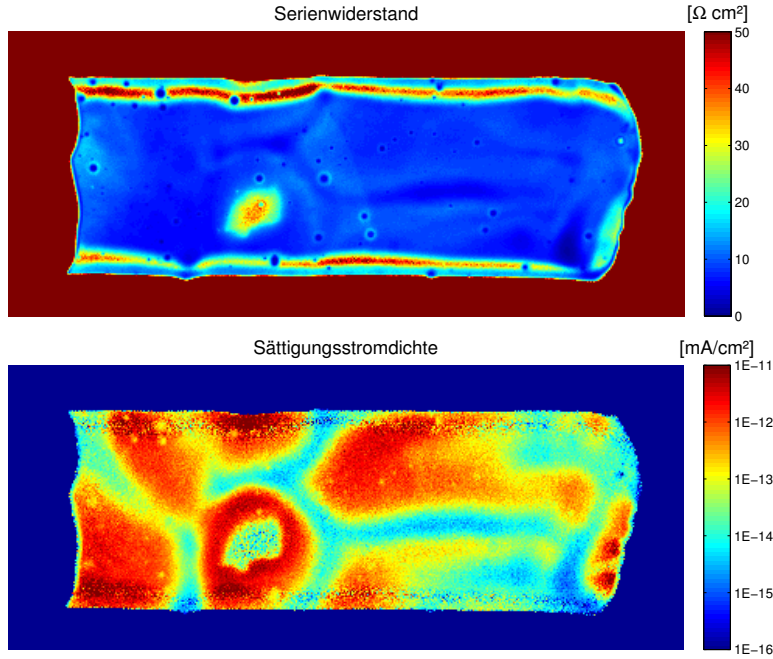
**Abb. 6.3:** Berechnete Stromdichtenbilder der AnE-PVab-Solarzelle an den Arbeitspunkten  $J_A(V_A = 0.9 \text{ V}) = 7.5 \text{ mA/cm}^2$  und  $J_B(V_B = 1.5 \text{ V}) = 56 \text{ mA/cm}^2$ .

schend hohe Unterschiede auf. Die orange-roten Bereiche in Abbildung 6.4 weisen mit  $J_{s,i} = 1 \times 10^{-12} \text{ mA/cm}^2$  bis  $10 \times 10^{-11} \text{ mA/cm}^2$  noch typische Sättigungsstromdichten auf. Diese Bereiche sind durch Gräben (blau im  $J_s$ -Bild) voneinander getrennt in denen die Sättigungsstromdichten mit  $J_{s,i} = 1 \times 10^{-16} \text{ mA/cm}^2$  um bis zu fünf Größenordnungen verringert sind. Dies wird, wie bereits erwähnt, durch die Annahme idealer Dioden verursacht. Näherungsweise lässt sich abschätzen, dass  $J_s|_{n=1} \approx J_s^n|_{1 \leq n \leq 2}$  ist, sodass die Betrachtung eines Idealitätsfaktors größer eins zu einer deutlichen Vergrößerung der Sättigungsstromdichten führen würde.

## 6.4 Diskussion der Sättigungsstromdichten

Die vorgestellte Methode basiert auf der lokalen Zerlegung zweier EL-Aufnahmen in die Größen bzw. elektrischen Parameter, die die lokale EL-Intensität beeinflussen, d.h. in den lokalen elektrischen Widerstand und die Sättigungsstromdichte der lokalen Diode. Die Zerlegung in diese Parameter kann generell rein qualitativ anhand der EL-Intensitäten erfolgen. Die Umrechnung der EL-Intensitäten in lokale Stromdichten bei einer geeigneten Wahl der Injektionsbedingungen birgt jedoch den Vorteil bereits skalierten Parameterbilder mit physikalisch sinnvollen Größenordnungen. Auffällig ist allerdings der große Wertebereich der Sättigungsstromdichte, der sich über fünf Größenordnungen erstreckt.

Die Sättigungsstromdichte in organischen Solarzellen wird durch die thermische Generation von Ladungsträgern an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche definiert [115]. Damit



**Abb. 6.4:** Serienwiderstands- und Sättigungsstromdichtenbild der AnE-PV *ab*:PCBM-Solarzelle.

ergibt sich ebenso wie für anorganische Halbleiter eine exponentielle Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie  $\Delta E$ , in diesem Fall der Energielücke der Molekülorbitale:

$$J_s = J_{s,0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2nV_{th}}\right). \quad (6.17)$$

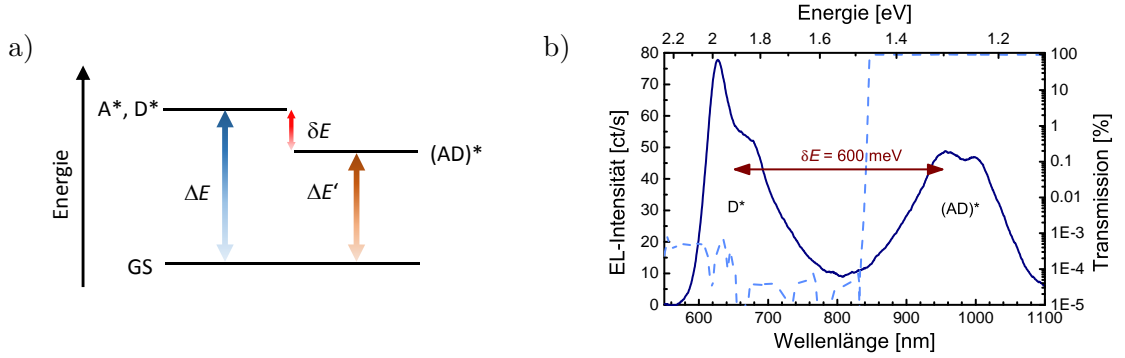
Wird angenommen, dass  $J_{s,0} = \text{const.}$  sowie  $n = 1$ , müssen die lokalen Variationen in  $J_{s,i}$  durch die Variation von  $\Delta E$  verursacht werden. Dessen maximale Änderung  $\delta E = \max[\Delta(\Delta E)]$  lässt sich ferner aus minimal und maximal bestimmter Sättigungsstromdichte abschätzen:

$$\delta E = 2V_{th} \ln \frac{J_{s,\text{Max}}}{J_{s,\text{Min}}}. \quad (6.18)$$

Anhand Formel (6.18) sowie der minimalen und maximalen Größenordnung der per QuELI bestimmten Sättigungsstromdichten (vgl. mit Abbildung 6.4), ergibt sich eine maximale Änderung der Aktivierungsenergie von  $\delta E \approx 600 \text{ meV}$ .

Die große Änderung der Aktivierungsenergie stammt letztlich aus der lokalen Entmischung der Donor- und Akzeptorphase, die für dieses Materialsystem beobachtet wurde [49]. Für die Anregung eines Elektronen-Polarons aus dem HOMO des Donors in das LUMO des Akzeptors ( $D \rightarrow (AD)^*$ ) wird eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als für die Anregung in das LUMO des Donors ( $D \rightarrow D^*$ ). In den Bereichen auf der Probenfläche, in denen Donor- und Akzeptorphasen homogen durchmischt vorliegen, ist die Donor/Akzeptor-Grenzfläche entsprechend groß, sodass eine Vielzahl von  $(AD)^*$  Komplexen angeregt werden können und die Sättigungsstromdichte steigt. Eine lokale Entmischung sorgt jedoch für die Verringerung der Donor/Akzeptor-Grenzfläche und dement-

sprechend für die Reduktion der Sättigungsstromdichte durch Vergrößerung der benötigten Aktivierungsenergie. Ist die Anregung des  $(AD)^*$  Komplexes in entmischten Bereichen nicht mehr möglich, entspricht die maximale Änderung der Aktivierungsenergie  $\delta E$  der LUMO-LUMO-Differenz  $E_{\text{LUMO,Donor}} - E_{\text{LUMO,Akzeptor}}$ . In Abbildung 6.5 sind die diskutierten Anregungen in einem Energieniveauschema dargestellt. Daneben ist ein gemessenes EL-Spektrum der AnE-PVab:PCBM-Probe gezeigt. In diesem sind zwei optische Übergänge sichtbar: die Rekombination in der Donorphase ( $D^* \rightarrow D$ ), die eine Emission von 600 nm bis 800 nm erzeugt, sowie die Rekombination des  $(AD)^*$  Komplexes an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche, die von 850 nm bis 1100 nm reicht. Die Energie der emittierten Photonen unterscheidet sich letztlich um die LUMO-LUMO-Differenz. Es ist daher nicht überraschend, dass sich beide optischen Übergänge etwa um die Energie  $\delta E = 600 \text{ meV}$  unterscheiden, die mittels QuELI berechnet wurde. Die Rekombination in der Fullerenphase ( $A^* \rightarrow A$ ) ist nicht beobachtbar, in PCBM-Dioden tritt diese etwa bei 1.7 eV auf.



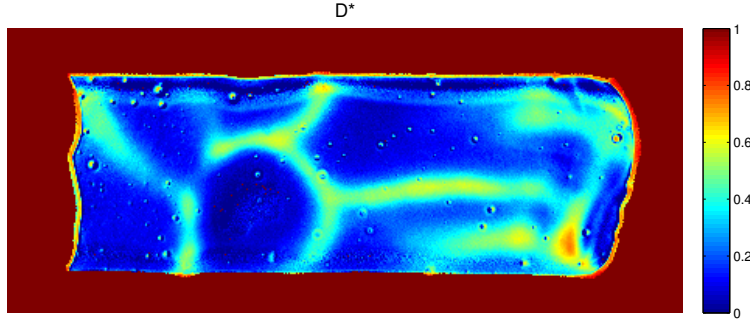
**Abb. 6.5:** a) Allgemeines Energieniveauschema mit den Anregungszuständen  $A^*$ ,  $D^*$  und  $(AD)^*$  bezogen auf den Grundzustand GS. b) Gemessenes EL-Spektrum der AnE-PVab:PCBM-Probe. Die gestrichelte Linie zeigt die Transmission des optischen Filters, welches für spektral selektive ELI-Messungen verwendet wurde.

Im EL-Spektrum in Abbildung 6.5 ist ebenfalls die Transmission eines optischen Langpassfilters dargestellt. Dieses wurde für spektral selektive ELI-Messungen verwendet, um den als Phasenseparation interpretierten Kontrast im  $J_s$ -Bild zu überprüfen. In der ELI-Messung mit Filter wird mit  $\Phi_{(AD)^*}$  die Rekombination des  $(AD)^*$  Komplexes detektiert. Dieses Signal wird von der ELI-Messung  $\Phi_{D^*+(AD)^*}$  ohne Filter abgezogen und auf das Signal des gesamten Spektrums normiert:

$$\tilde{\Phi}_{D^*} = \frac{\Phi_{D^*+(AD)^*} - \Phi_{(AD)^*}}{\Phi_{D^*+(AD)^*}}. \quad (6.19)$$

In Abbildung 6.6 ist die so berechnete relative EL-Intensität der entmischten Donorphase  $\tilde{\Phi}_{D^*}$  gezeigt. Der Vergleich mit dem  $J_s$ -Bild zeigt, dass die entmischten Bereiche (grün-gelb in Abbildung 6.6) mit den Bereichen verringerter Sättigungsstromdichte (blau in Abbildung 6.4) übereinstimmen und bestätigt damit das vorhergesagte komplementäre Verhalten. Da im EL-Spektrum keine Rekombination innerhalb der Fullerenphase beobachtet

werden kann, kann das Entmischungsverhalten durch eine Migration und Aggregation der Fullerene erklärt werden, sodass in den entmischten Bereichen eine relative Anreicherung des Donors vorliegt.



**Abb. 6.6:** Durch spektrale Selektion des ELI-Signals berechnete relative EL-Intensität der Donorphase.

Da die mit  $\delta E = 600$  meV große LUMO-LUMO-Differenz die erreichbare Leerlaufspannung und damit den Wirkungsgrad deutlich verringert [79, 80], wurden Proben mit anderen Fullerenderivaten hergestellt und mittels *IV*-Messungen und ELI charakterisiert. Unter Verwendung des semikristallinen Copolymers AnE-PVab kommt es auch hier zu einer Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor. Auf die Darstellung der mittels QuELI ausgewerteten Messungen wird an dieser Stelle aus Platzgründen verzichtet, wesentlich ist der daraus extrahierte Parameter  $\delta E$ , der zusammen mit den übrigen Ergebnissen in Tabelle 6.1 für die verschiedenen Fullerenderivate angegeben ist. Wie zu erwarten ist, steigt die Leerlaufspannung mit sinkendem  $\delta E$  an [79]. Gleichzeitig sinkt jedoch die Kurzschlussstromdichte, weswegen die AnE-PVab:PCBM-basierten Proben innerhalb dieser Studie den höchsten Wirkungsgrad zeigten.

**Tab. 6.1:** Ergebnisse der photovoltaischen Charakterisierung mittels *IV*-Messungen und mittels QuELI bestimmte LUMO-LUMO-Differenz  $\delta E$ .

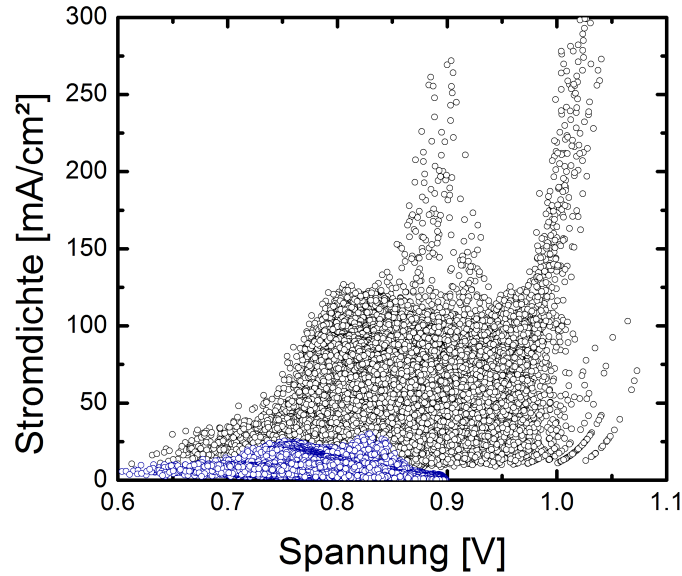
Fullerenderivat	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{s,Min}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$J_{s,Max}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\delta E$ [meV]
PCBM	5.43	730	2.3E-16	1.7E-11	576
bis-PCBM	4.8	897	1.2E-17	4.2E-14	420
ICBA	2.9	863	5.6E-19	1.7E-15	392

## 6.5 Injektionsabhängigkeit der lokalen Parameter

Die lokale Stromdichte  $J_i$  und Diodenspannung  $V_i$  lassen sich für jedes Pixel anhand der EL-Aufnahmen berechnen. In Abbildung 6.7 sind alle korrespondierenden  $(J_i, V_i)$ -Datenpaare für die Arbeitspunkte A (blau) und B (schwarz) dargestellt.

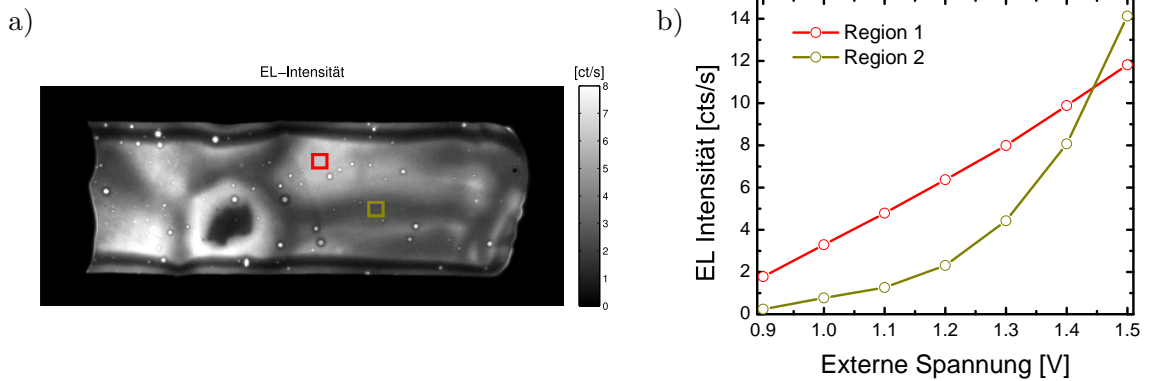
Neben einer unübersichtlichen Anhäufung von Datenpunkten treten zwei markante Diodenkennlinien mit verschiedenen Schwellenspannungen hervor. Während die Kennlinie





**Abb. 6.7:** Stromdichten-Spannungs-Datenpunkte aller Pixel an den externen Arbeitspunkten A (blau) und B (schwarz).

mit geringerer Schwellenspannung zum Arbeitspunkt A allenfalls im Ansatz erkennbar ist, bergen die Datenpunkte zu Arbeitspunkt B eine zweite Kennlinie mit größerer Schwellenspannung. Auch der Vergleich mit den Stromdichten in Abbildung 6.3 zeigt Bereiche, in denen am Arbeitspunkt A kaum Rekombinationsstrom fließt, während am Arbeitspunkt B ein deutlicher Strom fließt. Zur Visualisierung und besseren Diskussion sind in Abbildung 6.8 zwei beispielhafte Regionen in einer EL-Aufnahme der Probe farblich hervorgehoben. Daneben sind Kennlinien der lokalen EL-Intensität über die extern angelegte Spannung gezeigt.

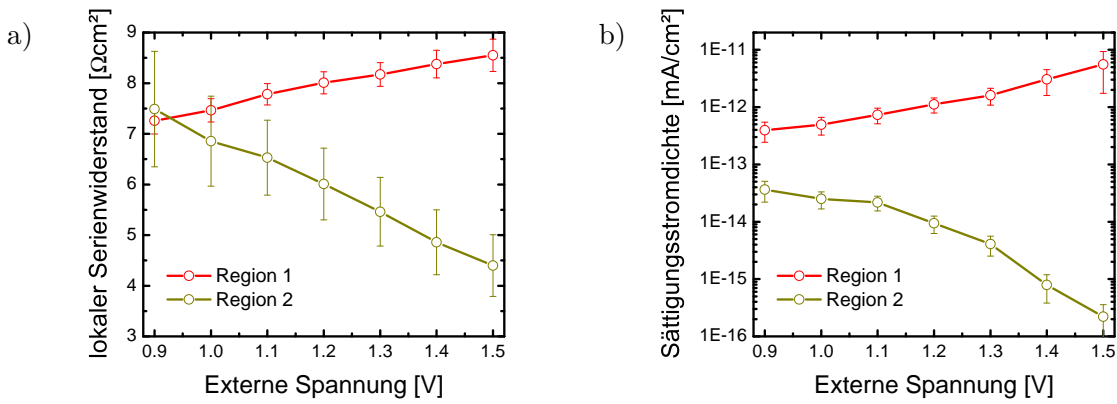


**Abb. 6.8:** a) EL-Aufnahme der AnE-PVab:PCBM-Probe. Exemplarische Regionen von Phasenmischung und -Entmischung sind rot bzw. grün eingerahmt. b) EL-Intensität der markierten Regionen aufgetragen über die externe Spannung.

Der Verlauf der spannungsabhängigen EL-Intensität ist für beide Regionen sehr unterschiedlich: die EL-Intensität des roten Bereichs wächst annähernd linear mit der externen Spannung, was sich durch den Spannungsabfall über den lokalen Serienwiderstand und damit der Sättigung der lokalen Diodenspannung erklärt. Der Verlauf der grünen Kennlinie

ist hingegen eine Konsequenz des Entmischungsverhaltens: die elektrische Bandlücke des entmischten Bereiches ist deutlich größer als die effektive elektrische Bandlücke der D/A-Mischung. Erst bei ausreichend hohen lokalen Spannungen können Ladungsträger beiden Vorzeichens in den Donor injiziert werden und anschließend strahlend rekombinieren.

Gleichzeitig befördert dieses Verhalten jedoch die Spannungsabhängigkeit des lokalen Serienwiderstandes innerhalb der entmischten Bereiche. Der Serienwiderstand nach Formel 6.14 wurde für die markierten Regionen daher an jedem Arbeitspunkt ausgewertet indem der jeweilige Anstieg der Parameter berechnet wurde anstelle der absoluten Differenzen zwischen den Arbeitspunkten A und B. In Abbildung 6.9 sind der lokale Serienwiderstand sowie die lokale Sättigungsstromdichte für beide Bereiche in Abhängigkeit der externen Spannung dargestellt.



**Abb. 6.9:** a) Lokaler Serienwiderstand und b) lokale Sättigungsstromdichte der markierten Regionen in Abhängigkeit des Arbeitspunktes. Die Fehlerbalken stellen die Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert innerhalb der Regionen dar.

Während Serienwiderstand und Sättigungsstromdichte in der durchmischten Region 1 mit zunehmender Spannung steigen, ist der Verlauf in der entmischten Region 2 umgekehrt. Mit steigender Spannung sinken hier Serienwiderstand und Sättigungsstromdichte.

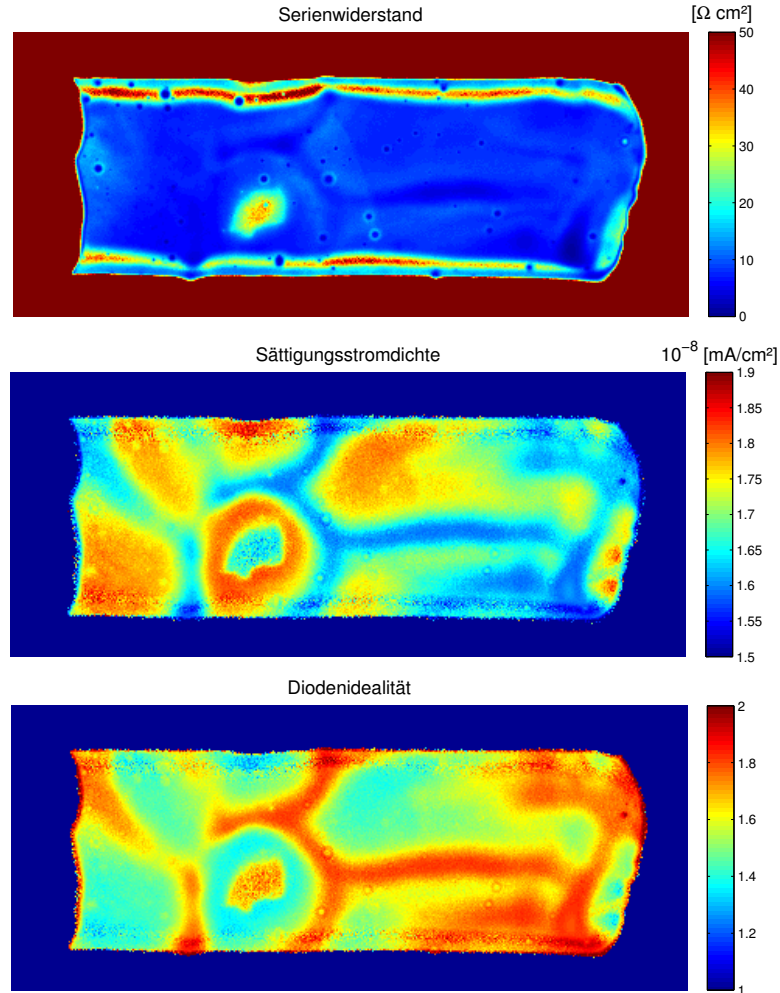
Die Spannungsabhängigkeit der lokalen Parameter ist letztlich durch die Grundannahme idealer Dioden verursacht. Diese Annahme führt zu einer direkten Proportionalität zwischen Injektionsstrom und EL-Intensität (vgl. mit Formel (6.16)). Bei niedrigen externen Spannungen erfolgt die Ladungsträgerinjektion hauptsächlich in die durchmischten Bereiche und führt dort durch strahlende Rekombination zur Emission von EL-Strahlung. Innerhalb der entmischten Bereiche können zunächst nur wenige Ladungsträger bzw. nur Ladungsträger einer Sorte injiziert werden, sodass der lokal fließende Strom nicht bzw. nur in geringem Maße zur Emission von EL-Strahlung beiträgt. Praktisch kann dieses Verhalten durch eine Diodenidealität  $n > 1$  beschrieben werden, d.h. relativ zur Gesamtrekombination rekombinieren Ladungsträger vermehrt über strahlungslose Kanäle. Da jedoch a priori die Idealitätsfaktoren der gesamten Probenfläche identisch eins gesetzt wurden, wird die lokal ausbleibende bzw. verringerte Emission von EL-Strahlung in den entmischten Bereichen als kein bzw. verringerter Stromfluss interpretiert. Der niedrige lokale Strom muss wiederum durch einen hohen Serienwiderstand zur Verringerung der lokalen Spannung

sowie eine geringe Sättigungsstromdichte verursacht sein. Mit steigender Spannung sinkt der Serienwiderstand, der dennoch (so von QuELI interpretierte) verringerte Stromfluss wird durch eine weitere Verringerung der Sättigungsstromdichte erklärt.

Zur Überprüfung dieser Erklärung wurden „Brute-Force-Fits“ eines Eindioden-Modells mit beliebigem Idealitätsfaktor an die  $J_i(V_{\text{ext}})$ -Kennlinie jedes Pixels der Probe durchgeführt. Die spannungsabhängigen lokalen Stromdichten wurden also an folgende Gleichung angepasst<sup>3</sup>:

$$J_i = J_{s,i} \left[ \exp \left( \frac{V_{\text{ext}} - J_i R_{s,i}}{n_i V_{\text{th}}} \right) - 1 \right]. \quad (6.20)$$

Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Ströme wurden vorher aus den lokalen EL-Intensitäten berechnet, allerdings unter der Annahme  $n = 1$ . Wie vermutet, ergibt die lokale Anpassung der Kennlinie einen Idealitätsfaktor  $n_i \approx 2$



**Abb. 6.10:** Serienwiderstands-, Sättigungsstromdichten- und Diodenidealitätsbild der AnE-PVab:PCBM-Solarzelle bestimmt mittels lokaler Anpassung an ein Eindioden-Model.

<sup>3</sup>An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass das Verfahren aufgrund der seriellen Abarbeitung aller Pixel sehr rechen- und zeitintensiv ist (je Pixel etwa 0.5 s bis 1.5 s) und keine sinnvolle Alternative zu QuELI ist, dessen Rechnungen auf einem handelsüblichen PC insgesamt innerhalb weniger ms abgearbeitet werden.

in den entmischten Bereichen. Ansonsten werden die aus Abbildung 6.4 bekannten Kontraste reproduziert, der Serienwiderstand ist nahezu identisch. Bemerkenswert sind die Sättigungsstromdichten, deren Wertebereich aufgrund des gestiegenen Diodenidealitätsfaktors nun innerhalb von  $J_{s,i} = 1 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$  bis  $2 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$  liegen.

Zusammenfassend muss für die QuELI-Methode geschlussfolgert werden, dass Kontraste in EL-Aufnahmen aufgrund der Trennung in lokale elektrische Parameter besser interpretiert werden können. Insbesondere für Degradationsstudien ist dies von großer Wichtigkeit, da lokale Änderungen im Serienwiderstand in erster Linie mit den Grenzflächen zu den Elektroden assoziiert sind während Änderungen in der Sättigungsstromdichte durch Materialeigenschaften bedingt sind. Wird QuELI darüber hinaus an spezifischen Arbeitspunkten ausgewertet, lassen sich die lokalen Parameter quantifizieren. Für das AnE-PV $ab$ -basierte Materialsystem konnte so eine sehr gute Korrelation der Sättigungsstromdichten mit den LUMO-LUMO-Differenzen der jeweiligen Materialien und damit mit der Leerlaufspannung gezeigt werden. Wird der Mittelwert der lokalen Serienwiderstände über die Probenfläche ausgewertet, ergibt sich ein Wert von  $13.02 \Omega \text{ cm}^2$ ; Anpassungen der globalen  $JV$ -Kennlinie an ein Eindioden-Modell ergeben einen Wert von  $11.3 \Omega \text{ cm}^2$  und liegen damit dicht beieinander. Dies ist insofern bemerkenswert, da keine Skalierung der Parameter auf globale Kenngrößen erfolgt, wie z.B. bei der Breitenstein-Methode. Als einzige Skalierungsgröße dient der Gesamtstromfluss, dessen Messung parallel zur EL-Aufnahme bei einer sinnvollen Messprozedur ohnehin erfolgt. Prinzipiell entfällt damit die Notwendigkeit globaler Kenngrößen, sodass, wird eine schnelle Messung gefordert, auf die Messung der globalen  $IV$ -Kennlinie verzichtet werden kann.

Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Anwendung des generalisierten Planckschen Strahlungsgesetzes hier bereits fraglich wird. Würfels Verallgemeinerung basiert auf der stringenten Beschreibung zweier Fermigase, die an ihre jeweilige Bandkante relaxiert innerlich im thermischen Gleichgewicht stehen. Damit lässt sich für jedes Fermigas, bzw. für jede Ladungsträgersorte, ein Quasi-Ferminiveau finden, welches die Population des jeweiligen Bandes in einem Zwei-Niveau-System beschreibt.

Wird die EL-Emission von Polymer:Fulleren-Solarzellen von der strahlenden Rekombination des Ladungstransferexzitons dominiert, lässt sie sich ebenfalls durch ein effektives Zwei-Niveau-System beschreiben. Mittlerweile werden organische Solarzellen aufgrund des Ladungstransferexzitons häufig selbst in ihrer Funktionsweise auf ein effektives Zwei-Niveau-System reduziert [80]. Problematisch wird diese Reduktion, wenn die Mischung aus Donor und Akzeptor keinen effektiven Halbleiter ergibt, wie im AnE-PV $ab$ :PCBM-System. Das Spektrum in Abbildung 6.5 zeigt bereits, dass die EL-Emission aufgrund des Auftretens zweier energetisch stark separierter optischer Übergänge nicht innerhalb eines Zwei-Niveau-Systems beschrieben werden kann. Aufgrund der makroskaligen Phasenseparation und der damit verbundenen räumlichen Trennung kann das Materialsystem jedoch lokal durch ein Zwei-Niveau-System angenähert werden. Da beide Emissionen unterschiedliche (injektionsabhängige) Quanteneffizienzen besitzen, können die lokalen EL-Intensitäten nicht fehlerfrei in Stromdichten umgerechnet werden und induzieren so die

Spannungsabhängigkeit der mittels QuELI bestimmten lokalen Parameter. Darüber hinaus ist das Modell unabhängiger Dioden mit quasi-externen Serienwiderständen nur begrenzt tragfähig und führt bei stark inhomogener Stromverteilung, z.B. aufgrund lokal stark unterschiedlicher Materialeigenschaften oder großen Flächenwiderständen, ebenfalls zu einer Spannungsabhängigkeit der extrahierten Parameter.



## 7 Vergleichende Untersuchung der optimalen Geometrie mittels zusammengefasstem und verteiltem Modell

In Kapitel 5 wurde mit dem MDM eine flächige Beschreibung der Solarzelle eingeführt und für die Auswertung von ELI-Messungen verwendet. Dabei hat sich gezeigt, dass der Flächenwiderstand der transparenten Elektrode entlang der lateralen Stromtransportrichtung zu einem Gradienten im elektrischen Potential, welches über der Aktivschicht abfällt, führt. Die Konsequenz der mit steigender Zelllänge abnehmenden EL-Intensität wurde ausgenutzt, um die Werte des Widerstandsnetzwerkes und der Aktivschicht mit Hilfe der flächigen Beschreibung durch das MDM zu bestimmen.

Nun ist naheliegend, dass diese durch den Flächenwiderstand induzierte Ortsabhängigkeit nicht nur im vorwärts getriebenen Modus auftritt, sondern auch unter Beleuchtung im Betrieb als Solarzelle [116]. Im Zuge der Hochskalierung organischer Solarzellen wurde empirisch eine Flächen- bzw. Geometrieabhängigkeit des Wirkungsgrades festgestellt, die sich nicht allein durch den Leistungsverlust durch einen geometrieabhängigen zusammengefassten Serienwiderstand erklären ließ [117–122].

Al-Ibrahim et al. führten den erhöhten Serienwiderstand von großflächigen organischen Solarzellen noch auf morphologische Unregelmäßigkeiten in der Aktivschicht und deren Grenzfläche zur Kathode zurück [117]. Andere Autoren erkannten früh, dass der Flächenwiderstand der transparenten Elektrode für die Verluste im Wirkungsgrad verantwortlich ist. Lungenschmied et al. nutzten die numerische Beschreibung anhand des Ohmschen Gesetzes in zwei gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung, um die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von Solarzellen mit steigender Zelllänge zu berechnen [123]. Leider fehlen jegliche Hinweise auf das verwendete Solarzellenmodell, die Lösung der Differentialgleichungen sowie die Eingangsgrößen. Dennoch wurde festgestellt, dass steigende Zelllängen zu einem verringerten Wirkungsgrad führen und dass dieser Einfluss mit steigendem Flächenwiderstand der transparenten Elektrode verstärkt wird.

Gupta et al. haben quadratische Solarzellen mit steigenden Zellflächen ( $A = 1 \text{ mm}^2$  bis  $A = 4.9 \text{ mm}^2$ ) hergestellt und eine Verringerung der Kurzschlussstromdichte um bis zu etwa 50% festgestellt. Argumentativ auf den Leistungsverlust eines zusammengefassten Widerstands mit steigenden Zellflächen gestützt, schlagen sie die Strukturierung mehrerer kleinflächiger Zellen anstatt der Nutzung einer großflächigen Zelle vor [118]. Muhsin et al.

beschrieben die Leistungsverluste ebenfalls durch Joulesche Erwärmung der transparenten Elektrode, welche als zusammengefasster Widerstand beschrieben wurde und erreichten für kleine Solarzellen ( $A_{\text{Zelle}} = 25 \text{ mm}^2$  bis  $100 \text{ mm}^2$ ) eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen Berechnungen und experimenteller Umsetzung verschiedener Geometrien [101]. Auch Choi et al. nutzten einen zusammengefassten Widerstand zur Beschreibung des Leistungsverlustes und zeigten, dass sich dieser durch Verwendung eines Metallgitters auf der ITO-Anode reduzieren lässt [124]. Zu diesem Schluss kamen ebenfalls Pandey und Nunzi, die verschiedene Geometrien und Flächen experimentell realisiert haben [125].

Servaites et al. nutzten ein Eindioden-Modell, um den Wirkungsgrad für verschiedene Zellflächen und Leitfähigkeiten der transparenten Elektrode vorherzusagen [126].

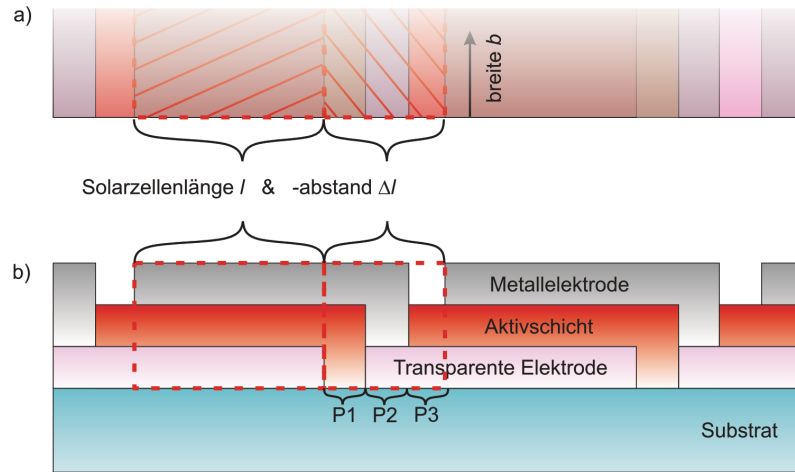
Eine sehr relevante Arbeit wurde von Jeong et al. geleistet. Diese haben eine mit steigender Zellfläche zunehmende Abweichung des mittels Eindioden-Modell berechneten Leistungsverlustes von experimentell erreichten Wirkungsgraden festgestellt. Aus dieser Abweichung schlussfolgerten sie eine Reduktion der Photostromdichte mit steigenden Zellflächen, und erhielten eine spannungs- und flächenabhängige Strombeitragsfunktion (engl. „collection efficiency“) [120].

Eine wichtige experimentelle Arbeit wurde auch von Manor et al. durchgeführt. Als erste Gruppe untersuchten sie die Intensitätsabhängigkeit der photovoltaischen Parameter für verschiedene Zellflächen [121]. Aus dem experimentell bestimmten Verhalten schlussfolgerten sie, dass großflächige Solarzellen mit einem verteilten Widerstandsmodell beschrieben werden sollten. Die Umsetzung dieser Schlussfolgerung blieb jedoch leider aus.

Einer solchen Beschreibung widmeten sich schließlich Miyadera et al. mit einer rein theoretischen Untersuchung. Zur Lösung der Differentialgleichungen wie bei Lungenschmied et al. schlugen sie die Approximation der  $JV$ -Kennlinie mittels zweier Tangenten bei  $V = 0$  und  $V = V_{\text{oc}}$  vor [122]. Lyu et al. führten eine theoretische Geometrieoptimierung für monolithische Solarmodule durch. Diese wurden durch eine Serienschaltung eines Zweidioden-Modells beschrieben, dessen Kennlinien mittels PSPICE simuliert wurden [127]. Rowell und McGehee führten ebenfalls eine rein theoretische Geometrieoptimierung für derartige Module durch, hier auf Basis des Leistungsverlustes eines zusammengefassten Widerstandes und schlussfolgern die Notwendigkeit einer intensiveren Entwicklung neuartiger transparenter Elektroden [31].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den letzten Jahren viele Studien durchgeführt wurden, z.T. aber wenig Systematik in den Untersuchungen vorliegt. Zunehmend wird die Nutzung eines verteilten Widerstandsmodells vorgeschlagen, gleichzeitig basieren nach wie vor viele Rechnungen auf dem Eindioden-Modell mit zusammengefasstem Serienwiderstand. Daher stellt sich die Frage, welchen Einfluss der verteilte Charakter der in der Solarzelle vorkommenden Flächenwiderstände auf die in Bezug auf Leistungsverluste optimierte Geometrie besitzt. Mit Hilfe beider Modelle lässt sich eine optimale Solarzellen-Geometrie vorhersagen, ein direkter Vergleich dieser Vorhersagen fand jedoch bisher nicht statt und soll an dieser Stelle erstmalig erfolgen [128]. Dazu erfolgten Rechnungen auf Basis des Eindioden-Modells sowie des MDM, deren Grundsteine zunächst erläutert wer-





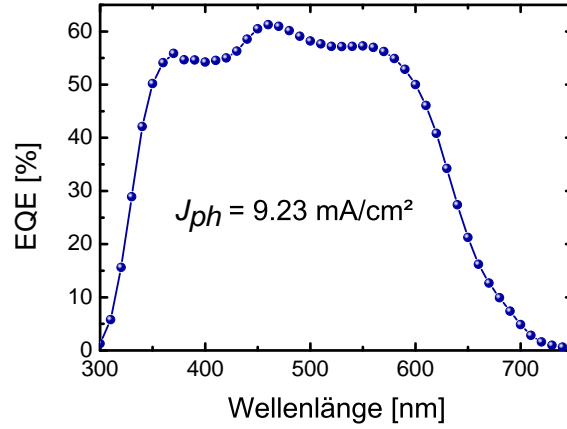
**Abb. 7.1:** Schema eines monolithisch verschalteten Solarmoduls in a) Drauf- und b) Seitenansicht.

den. Die Rechnungen basieren auf einer bereits erfolgten Geometrieoptimierung mittels Eindioden-Modell [33], d.h. es wurden  $JV$ -Kennlinien von Solarmodulen in Abhängigkeit der Solarzelllänge und des Solarzellenabstandes berechnet. Da der flächenbezogene Leistungsverlust unabhängig von der Solarzellenbreite  $b$  ist, wurde die Breite der Solarzellen mit  $b = 5\text{ cm}$  während der Rechnungen konstant gehalten. Der Solarzellenabstand  $\Delta l$  ist identisch mit der Summe der Längen der für die monolithische Verschaltung benötigten Strukturierungsschritte und trägt nicht zur Stromproduktion bei. Die Strukturierungsschritte, d.h. die Unterbrechungen jeweils einer Schicht über die gesamte Breite der Zelle, umfassen die Strukturierung der

- Anode, hier des transparenten Vorderseitenkontakts (P1)
- Aktivschicht (P2)
- Kathode, hier des Metallrückkontaktes (P3).

In Abbildung 7.1 ist ein Schema eines derartig verschalteten monolithischen Solarmoduls zusammen mit den Strukturierungsschritten gezeigt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wurde für die Rechnungen angenommen, dass ein Strukturierungsschritt jeweils ein Drittel des Solarzellenabstands  $\Delta l$  ausmacht, d.h. alle Strukturierungen haben die gleiche Länge. Für die geometrieabhängigen Rechnungen wurde  $\Delta l$  von  $100\text{ }\mu\text{m}$  bis  $5\text{ mm}$  variiert, während die Zelllänge von  $1\text{ mm}$  bis  $2\text{ cm}$  variiert wurde. Strukturierungsschritte von nur  $30\text{ }\mu\text{m}$  bis  $50\text{ }\mu\text{m}$  lassen sich nicht mittels mechanischer Abtragung erzeugen, jedoch präzise und reproduzierbar mittels Laserablation [129]. Die aktive Zellfläche  $A_{\text{Zelle}} = bl$  wurde durch deren Breite und Länge berechnet, für die Modulfläche  $A_{\text{Modul}} = b(l + \Delta l)$  muss die Strukturierungslänge  $\Delta l$  mit einbezogen werden.

Generell wurden alle monolithisch verschalteten Zellen als identisch angenommen, so dass die Berechnung insgesamt nur für eine Zelle mitsamt Strukturierung erfolgte. Als Grundlage der Rechnungen dienten die mittels MDM-Auswertung bestimmten Parameter aus den ELI-Messungen in Kapitel 5. Aufgrund der Aktualität des Materialsystems und



**Abb. 7.2:** Spektrum der externen Quanteneffizienz der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-basierten Solarzelle. Die Photostromdichte wurde durch Faltung mit dem AM1.5-Spektrum berechnet.

der Genauigkeit der Vorhersagen bezüglich der Leerlaufspannung (vgl. mit Tabelle 5.2) wurde dabei auf die Ergebnisse für PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM zurückgegriffen. Die für die Berechnung der Hellkennlinie benötigte Photostromdichte wurde durch spektral aufgelöste Messung der externen Quanteneffizienz (englisch *external quantum efficiency*, **EQE**) bestimmt. Das gemessene EQE-Spektrum ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Die Photostromdichte wurde durch Multiplikation mit der spektralen Bestrahlungsstärke  $E_{\text{AM1.5}}(\lambda)$  des AM1.5 Spektrums [130] gemäß

$$J_{\text{ph}} = \frac{2\pi q}{hc} \int_{300}^{800} \text{EQE}(\lambda) E_{\text{AM1.5}}(\lambda) d\lambda \quad (7.1)$$

berechnet und der Wirkungsgrad wurde auf eine eingestrahlte optische Leistung von  $100 \text{ mW/cm}^2$  bezogen.

Drei Materialkombinationen wurden als transparente Elektrode betrachtet: kommerzielles ITO auf Glas- und PET-Substrat sowie hochleitfähiges PEDOT:PSS (PH1000), ebenfalls auf PET. Die Flächenwiderstände dieser Materialien sowie die spezifischen Kontaktwiderstände zwischen Kathode und Anode (aufgrund der monolithischen Verschaltung in Abbildung 7.1) wurden der Arbeit von Muhsin entnommen [33, 131]. Eine Übersicht ist in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Zur Verringerung des Kontaktwiderstands zwischen Aluminium und PH1000 wurde eine dünne Silberschicht eingefügt.

**Tab. 7.1:** Flächenwiderstände der betrachteten transparenten Elektroden und deren spezifische Kontaktwiderstände zu Aluminium. Die Werte entstammen der Arbeit von Muhsin [33, 131].

Material	ITO/Glas	ITO/PET	PH1000/PET	Aluminium
Flächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]	12.5	50	100	0.16
Kontaktwiderstand [ $\text{m}\Omega/\square$ ]	11	17	200	-

## 7.1 Eindioden-Modell (ODM)

Um den Einfluss des verteilten Charakters der transparenten Elektroden zu erfassen, wurden die MDM-Simulationen von Rechnungen basierend auf dem Eindioden-Modell (englisch *one diode model*, **ODM**) begleitet. Dazu wurde das in Abbildung 2.11 dargestellte Ersatzschaltbild verwendet und dessen  $JV$ -Kennlinie gemäß Gleichung (2.6) berechnet. Da Gleichung (2.6) transzendent ist, kann keine einfache analytische Lösung gefunden werden. Zwar kann man das ODM ebenfalls per Schaltungssimulation berechnen, zwecks Einsparung von Rechenzeit wurde stattdessen ein schnell konvergierendes Iterationsschema implementiert. Dazu wurde die Nullstelle der Funktion

$$f(V_D) = R_s J_D + V_D \left( \frac{R_s}{R_p} + 1 \right) - R_s J_{ph} - V \quad (7.2)$$

ermittelt.  $V_D$  ist dabei die Diodenspannung,  $V$  die externe Spannung und  $J_D$  die mittels Shockley-Gleichung (2.5) berechnete Diodenstromdichte. Die Diodenspannung wird dann gemäß dem Newton-Verfahren

$$V_D^{(2)} = V_D^{(1)} - \frac{f(V_D)}{f'(V_D)} \quad (7.3)$$

iteriert, wobei  $f'(V_D) = \frac{d}{dV_D} f(V_D)$  die Ableitung der Funktion (7.2) ist.

Der Serienwiderstand in Gleichung (2.6) wurde geometrieabhängig als Summe der Einzelwiderstände berechnet:

$$R_s = R_{\text{Volumen}} + R_{\text{Kathode, eff}} + R_{\text{Anode, eff}} + R_{\text{Kathode, B}} + R_{\text{Anode, B}} + R_{\text{Kontakt}}. \quad (7.4)$$

Die Bezeichnung „eff“ meint einen effektiven Flächenwiderstand, der aus der Zunahme des in der jeweiligen Schicht transportierten Stromes über die Zelllänge resultiert [99]. Dazu wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine lineare Stromzunahme

$$I(x) = Jbx \quad (7.5)$$

entlang der Stromtransportrichtung  $x$  angenommen, wobei  $J$  die lokal generierte Photostromdichte ist. Anhand des MDM wird später gezeigt werden, dass diese Annahme für hohe Flächenwiderstände respektive große Zelllängen bereits eine starke Vereinfachung ist. Der Leistungsverlust  $P = RI^2$  eines ohmschen Widerstands beträgt dann auf die Fläche  $bl$  bezogen

$$P = \frac{1}{bl} \int_{x=0}^l I(x)^2 dx = \frac{R_{\square} J^2}{l} \int_{x=0}^l x^2 dx = \frac{R_{\square}}{3} (Jl)^2 \quad (7.6)$$

und ist, wie bereits bemerkt, unabhängig von der Zellbreite  $b$ . Wird Gleichung (7.6) wiederum mit der Fläche multipliziert und mit  $P = RI^2$  verglichen, ergibt sich daraus ein

Effektivwert des Flächenwiderstandes

$$R_{\text{eff}} = \frac{R_{\square}}{3} \frac{l}{b}. \quad (7.7)$$

Der Index „B“ in Formel (7.4) bezeichnet die Kontaktbrücke der jeweiligen Elektrode zu der monolithischen Verschaltung:

$$R_B = \frac{2}{3} R_{\square} \frac{\Delta l}{b}. \quad (7.8)$$

Hier resultiert der Faktor  $2/3$  aus der Annahme, dass jeweils ein Strukturierungsschritt exakt ein Drittel der gesamten Strukturierungslänge ausmacht. Der Kontaktwiderstand wird wiederum anhand der Kontaktfläche der Elektroden aus dem spezifischen Widerstand  $\rho_{\text{Kontakt}}$  berechnet:

$$R_{\text{Kontakt}} = \frac{3}{\Delta l b} \rho_{\text{Kontakt}}. \quad (7.9)$$

Parallel- und Volumenwiderstand<sup>4</sup> hängen von der Zellfläche ab und werden aus ihren spezifischen Widerständen berechnet:

$$R_p = \frac{1}{lb} \rho_p \quad R_{\text{Volumen}} = \frac{1}{lb} \rho_{\text{Volumen}}. \quad (7.10)$$

## 7.2 Mikrodioden-Modell (MDM)

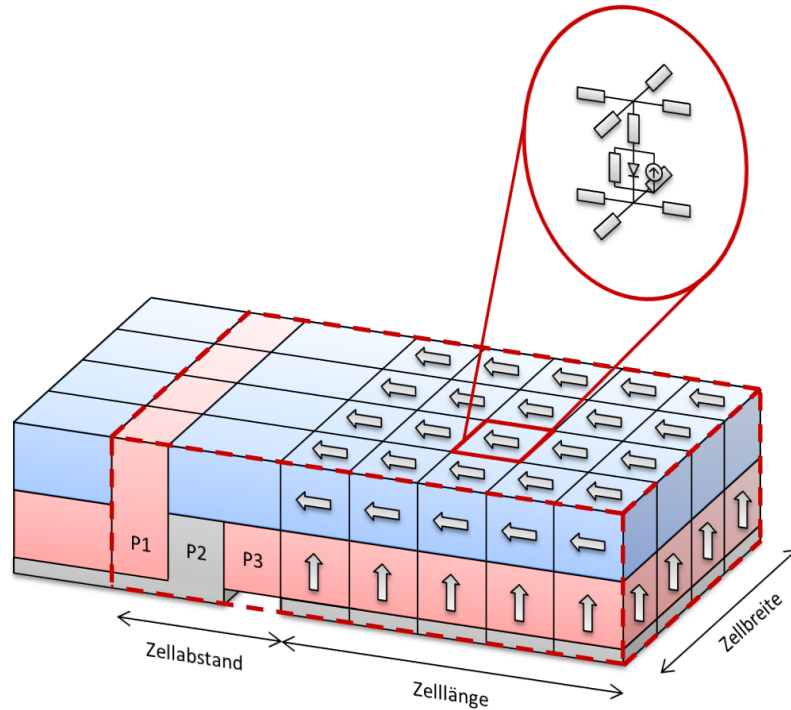
Für das Mikrodioden-Modell wird die Zelle innerhalb des Moduls, wie in Abbildung 7.3 dargestellt, wieder in eine Vielzahl von Unterzellen zerteilt. Alle Zellen haben die gleiche Fläche, die sich aus der Zellbreite und der Diskretisierung der Zelllänge ergibt. Diese wird in Abschnitt 7.3 näher untersucht. Die Fläche der Mikrodioden wurde für alle betrachteten Zelllängen konstant gehalten, d.h. die Zelllänge wurde durch die Anzahl an Mikrodioden definiert. Die Skalierung der einzelnen Parameter aus deren jeweils flächenbezogenen Werten erfolgte analog zum ODM. Die Brücken- und Kontaktwiderstände der Elektroden wurden als zusammengefasste Serienwiderstände betrachtet, da sie keinen verteilten Charakter wie die Flächenwiderstände besitzen. Letztere haben jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf die ortsabhängige Leistungsgeneration und wurden über die Fläche der Zelle verteilt. Dazu wurden die Elektroden in eine Vielzahl einzelner Widerstände zerlegt, die die Mikrodioden jeweils miteinander verbinden. Die Widerstandswerte wurden anhand der Länge  $l_{\text{MD}}$  und Breite  $b_{\text{MD}}$  der Mikrodioden berechnet:

$$R_{\text{eff, MDM}} = R_{\square} \frac{l_{\text{MD}}}{b_{\text{MD}}}. \quad (7.11)$$

Zur Simulation der  $JV$ -Kennlinien wurde eine Schnittstelle zwischen MATLAB [132] und dem elektrischen Schaltkreissimulator QUCS [133] entwickelt. Die Parameter der zu simulierenden Zelle bzw. des Moduls und die Rahmenbedingungen werden dabei in MATLAB

---

<sup>4</sup>Volumenwiderstand bezeichnet hier den Serienwiderstand der Aktivschicht aus Kapitel 5, Tabelle 5.2.

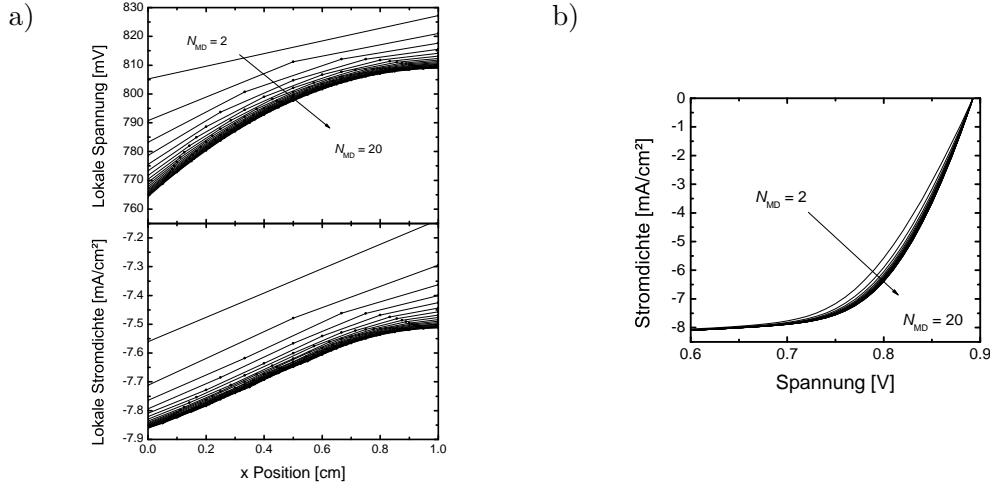


**Abb. 7.3:** Zerlegung der Modulfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild für Netzwerksimulationen. Der gestrichelte Rahmen markiert eine Zelle des Moduls samt Strukturierung.

eingetragen. Basierend auf diesen Werten wird von MATLAB eine Netzliste erstellt und an den Schaltkreissimulator QUCS übergeben. Nach Abschluss der Simulation erstellt dieser eine Log-Datei, welche wiederum von MATLAB eingelesen, sortiert und ausgewertet wird.

### 7.3 Wahl der Diskretisierungsschrittweite des MDMs

Die Diskretisierungsschrittweite, d.h. die Anzahl der Unterteilungen entlang der Zelllänge, hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Ergebnisse [134]. Zur Bestimmung einer geeigneten Länge der Mikrodioden wurden zunächst Solarzellen mit einer Fläche von  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  simuliert. Die Anzahl der Mikrodioden entlang der Zelllänge wurde dabei schrittweise von 2 bis 100 gesteigert, d.h. die Mikrodiodenlänge wurde von 5 mm bis 0.1 mm variiert. In Abbildung 7.4 sind die so simulierten Profile der lokalen Diodenspannung und der Stromdichte am MPP sowie die globale  $JV$ -Hellkennlinie im vierten Quadranten dargestellt. Mit zunehmender Anzahl an Mikrodioden konvergieren die Spannungs- und Stromdichtenprofile und es stellt sich jeweils ein spezifisches Profil ein. Bereits ab 20 Mikrodioden sind die Profile nahezu identisch, sodass eine weitere Erhöhung der Anzahl der Mikrodioden nicht nötig ist. Bei einer Zelllänge von 1 cm ergibt sich mit 20 Mikrodioden eine Diskretisierungsschrittweite bzw. Mikrodiodenlänge von  $l_{\text{MD}} = 500\text{ }\mu\text{m}$ . Diese wurde nun für die geometrieabhängigen Simulationen genutzt.



**Abb. 7.4:** Profile der a) lokalen Diodenspannung und Stromdichte am MPP sowie b) die globale *JV*-Hellkennlinie für eine von zwei bis 20 zunehmende Anzahl an Mikrodioden.

## 7.4 Ergebnisse

*JV*-Hellkennlinien wurden geometrieabhängig mittels ODM und MDM simuliert und hinsichtlich ihrer photovoltaischen Parameter ausgewertet. Die Zuordnung dieser Parameter zu den Geometrie-beeinflussenden Größen Zelllänge  $l$  und Zellabstand  $\Delta l$  ergibt je Parameter und Modell eine zweidimensionale Darstellung. Die Zahlenwerte der jeweiligen Parameter wurden zur besseren Unterscheidbarkeit mittels Falschfarbenskala dargestellt. Für den quantitativen Vergleich beider Modelle wurde die relative Änderung

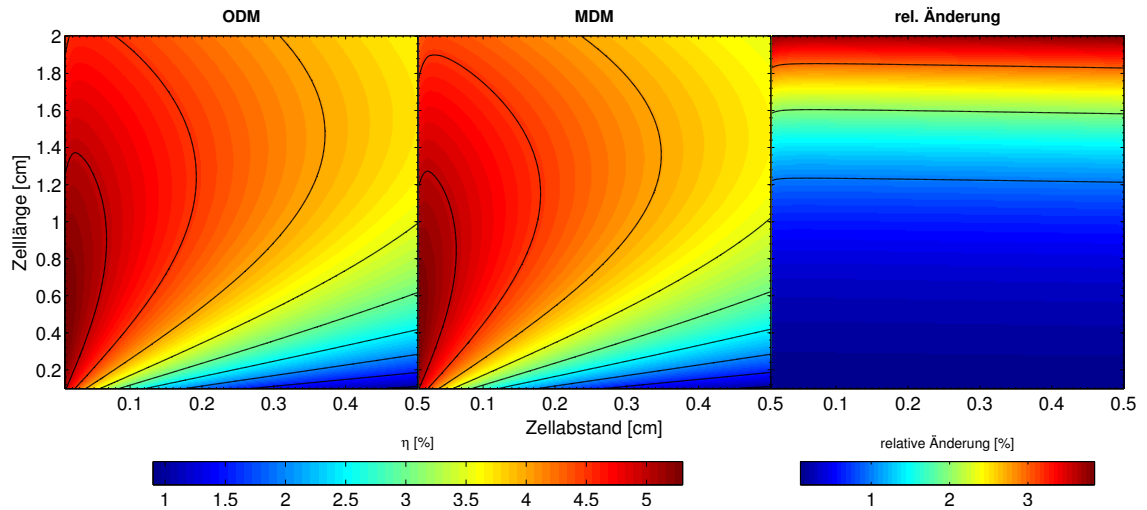
$$\frac{\Delta X}{X_{MDM}} = \frac{X_{ODM} - X_{MDM}}{X_{MDM}} \quad (7.12)$$

des jeweiligen Parameters  $X$  berechnet.

### 7.4.1 ITO auf Glassubstrat

Zuerst wurde auf Glassubstrat abgeschiedenes ITO als transparente Elektrode betrachtet. Die Auswertung des geometrieabhängigen Wirkungsgrades ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Beide Modelle zeigen eine nahezu identische Abhängigkeit des Wirkungsgrades von Zelllänge und -abstand. Bis zu einer Zelllänge von etwa 1.4 cm lässt sich theoretisch ein Wirkungsgrad von 5% erreichen, wobei der Zellabstand einen Wert von  $\approx 500 \mu\text{m}$  nicht übersteigen darf. Generell ist zu beobachten, dass sich der Wirkungsgrad mit steigendem Zellabstand stark verringert. Dies resultiert aus dem Bezug des Wirkungsgrades auf die Modulfläche. Die Zellfläche wird mit steigendem Zellabstand relativ zur Gesamtfläche verringert, der Modulwirkungsgrad lässt sich daher anhand des geometrischen Füllfaktors  $l/(l+\Delta l)$  auf den Zellwirkungsgrad beziehen:

$$\eta_{\text{Modul}} = \eta_{\text{Zelle}} \frac{l}{l + \Delta l}. \quad (7.13)$$

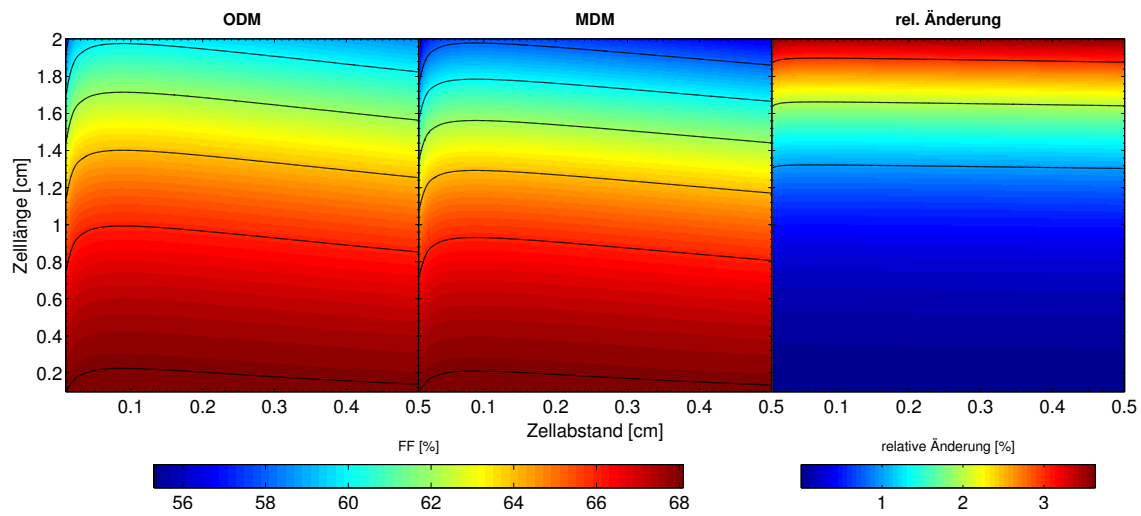


**Abb. 7.5:** Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCD-TBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. In Abhängigkeit von Zelllänge und -abstand sind die Ergebnisse der ODM-Rechnung links und die der MDM-Rechnung mittig dargestellt. Die relative Änderung zwischen beiden Modellen (vgl. mit Formel (7.12)) ist rechts gezeigt. Die schwarzen Linien innerhalb der Grafiken entsprechen den Zahlenwerten der Farbskalen.

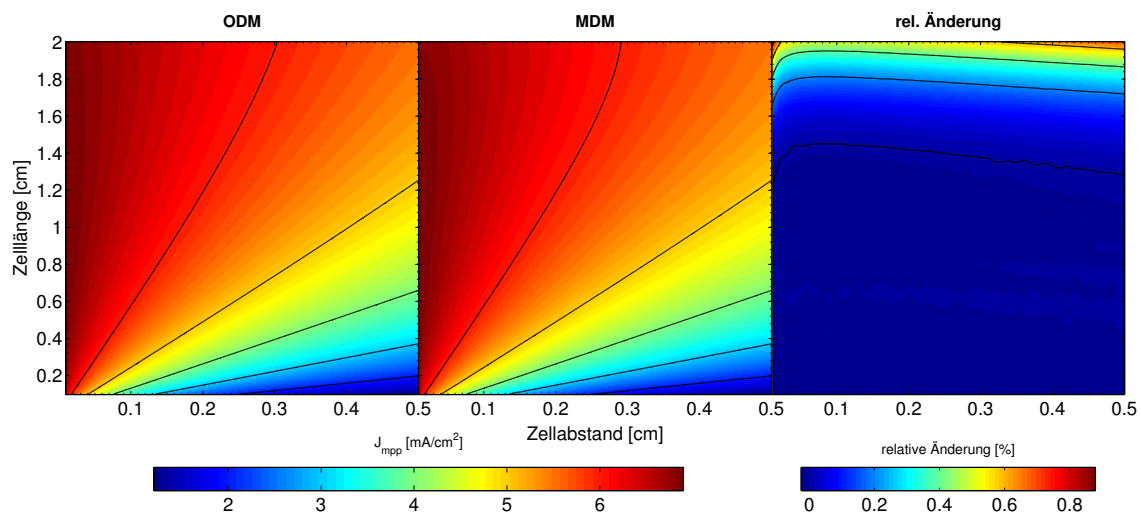
Für Zellabstände kleiner 100  $\mu\text{m}$  steigt der Kontaktwiderstand der Strukturierung an und verringert so ebenfalls den maximal erreichbaren Wirkungsgrad. Darüber hinaus wird deutlich, dass der Wirkungsgrad mit steigender Zelllänge kontinuierlich abnimmt. Für das MDM ist die Reduktion des Wirkungsgrades stärker, die Vorhersagen beider Modelle weichen jedoch auch bei einer Zelllänge von 2 cm um weniger als 5% voneinander ab. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von beiden geometrischen Einflussgrößen wird ebenfalls anhand des in Abbildung 7.6 dargestellten Füllfaktors sowie der Stromdichte am MPP in Abbildung 7.7 deutlich.

Der Füllfaktor wird maßgeblich durch den Serienwiderstand und damit in erster Linie von der Zelllänge beeinflusst. Beide Modelle liefern nahezu übereinstimmende Vorhersagen, wobei der Füllfaktor des ODM mit steigender Zelllänge stärker überschätzt wird. Die Auswertung der Stromdichte am MPP zeugt deutlich die Abhängigkeit vom geometrischen Füllfaktor. Da die Stromdichte auf die gesamte Modulfläche bezogen wird, nimmt diese aufgrund der zunehmenden Flächenverluste mit steigendem Zellabstand ab. Im Vergleich beider Modelle bleibt die relative Änderung der Stromdichte am MPP unter 1%.

Bei der Betrachtung von ITO auf Glas als transparente Elektrode kann generell geschlossen werden, dass der Unterschied der Vorhersagen beider Modelle bis zu einer Zelllänge von 1 cm vernachlässigt werden kann. Auch für Zelllängen von 2 cm bleibt der relative Unterschied unterhalb von 5%. Die berechneten  $JV$ -Hellkennlinien, dargestellt in Abbildung 7.8, unterscheiden sich nur geringfügig. Folgt man dem bisherigen Trend ist die weitere Vergrößerung des relativen Unterschiedes für steigende Zelllängen bzw. höhere Flächenwiderstände naheliegend.

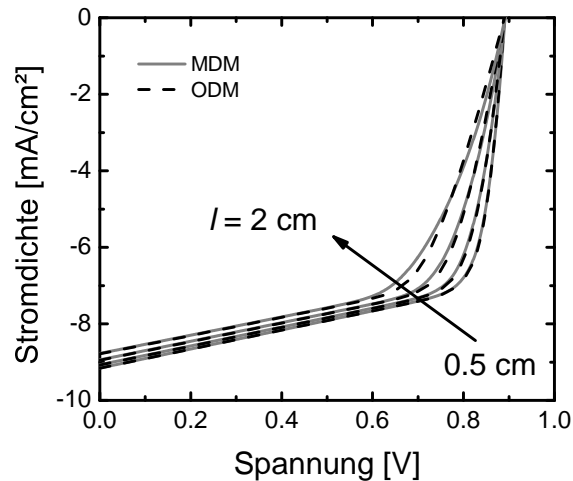


**Abb. 7.6:** Ausgewerteter Füllfaktor eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode.



**Abb. 7.7:** Ausgewertete Stromdichte am MPP eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode.





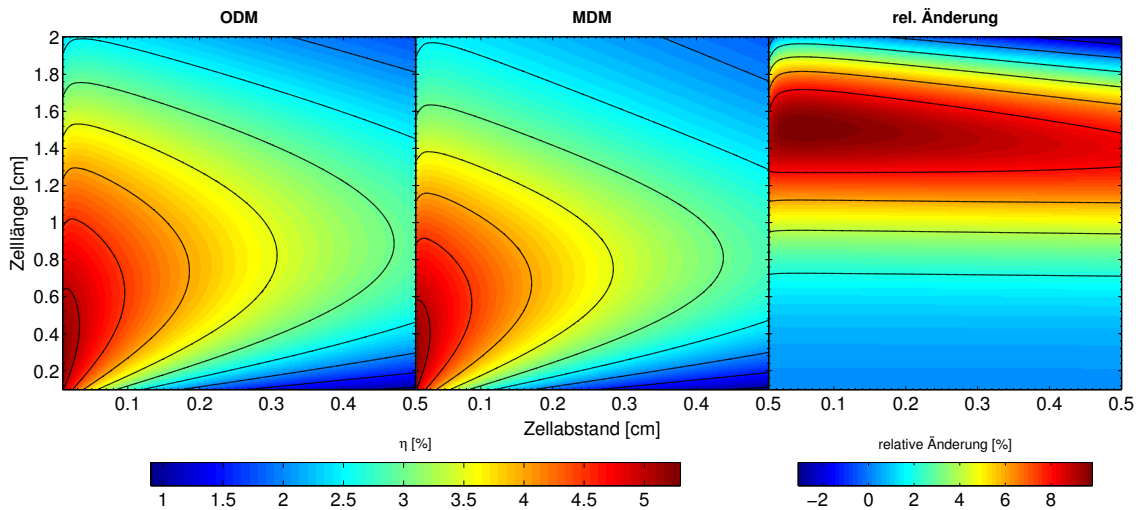
**Abb. 7.8:** Berechnete *JV*-Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. Die Kennlinien sind für die Zelllängen 0.5, 1, 1.5 und 2 cm und einem Zellabstand von 500 µm dargestellt und zeigen geringe, jedoch mit steigender Zelllänge zunehmende Unterschiede insbesondere am MPP.

#### 7.4.2 ITO auf PET-Folie

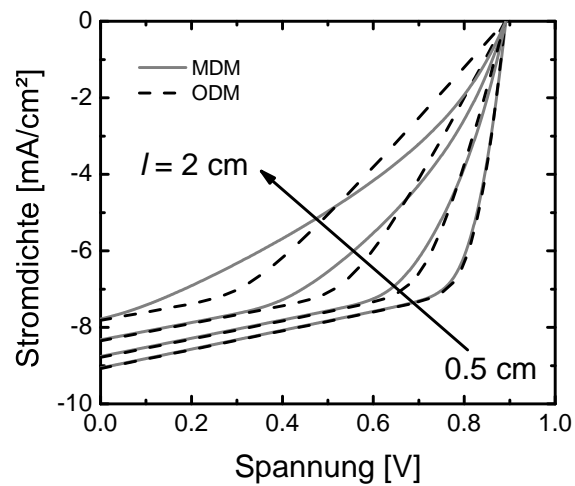
Als nächste transparente Elektrode wurde ITO auf PET-Folie betrachtet. Verglichen mit ITO auf Glas ist der Flächenwiderstand nun um einen Faktor fünf vergrößert, wodurch optimale Geometrien nun zu deutlich kleineren Zelllängen hin verschoben sind, wie in Abbildung 7.9 gezeigt. Wie erwartet steigt der relative Unterschied beider Modelle an und erreicht ein Maximum von etwa 9% bei Zelllängen von 1.5 cm. Interessant ist nun, dass die weitere Vergrößerung der Zelllänge eine Umkehrung des Verhaltens bis hin zu negativen relativen Unterschieden zur Folge hat. Für große Zelllängen und -abstände übersteigt nun der mittels MDM vorhergesagte Wirkungsgrad den per ODM berechneten. Die zugehörigen Kennlinien, erneut mit in 5 mm Schritten steigende Zelllängen und einem Zellabstand von 500 µm, sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Bei einer Zelllänge von 5 mm sind die mit beiden Modellen berechneten Kennlinien vergleichbar, für größere Zelllängen zeigen die mittels ODM berechneten Kennlinien bereits deutliche Serienwiderstandsbegrenzungen anhand des stark ausgeprägten ohmschen Charakters.

#### 7.4.3 PH1000 auf PET-Folie

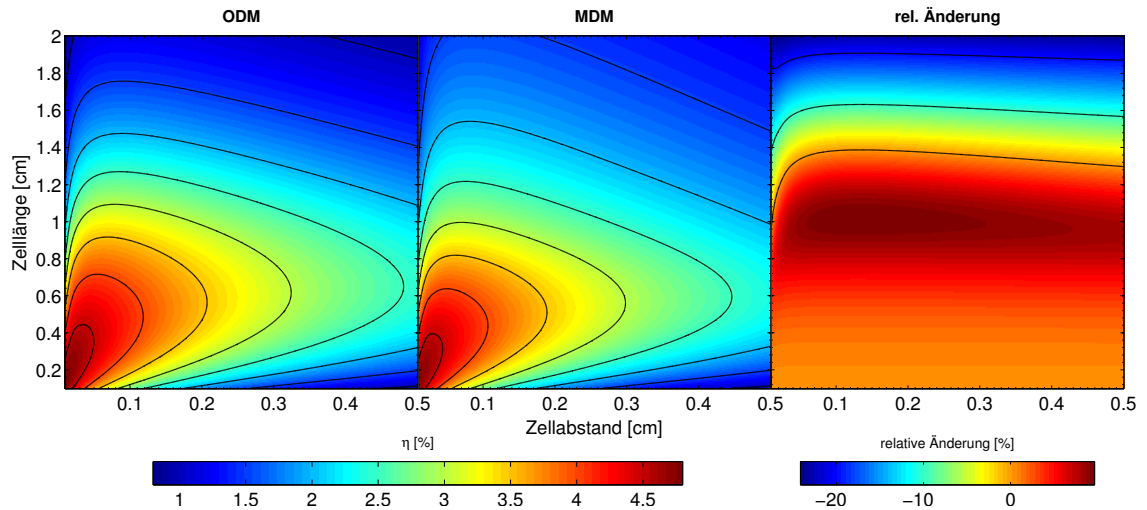
Zuletzt wurde der Einsatz von PH1000 auf PET-Folie als transparente Elektrode betrachtet. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Geometrie gleicht bei kleinen Zelllängen dem bereits bekannten Verhalten der ITO-basierten Systeme und ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Steigende Zellabstände verringern den Wirkungsgrad aufgrund des Flächenverlustes während steigende Zelllängen aufgrund des Serienwiderstandes limitierend sind. Da der Flächenwiderstand bezogen auf ITO (auf Glas) um etwa eine Größenordnung gestiegen ist, verringert sich eine optimale Zelllänge auf einen Wert von nur wenigen Millimetern. Aufgrund des gestiegenen Widerstandes der P2-Strukturierung, d.h. des Kon-



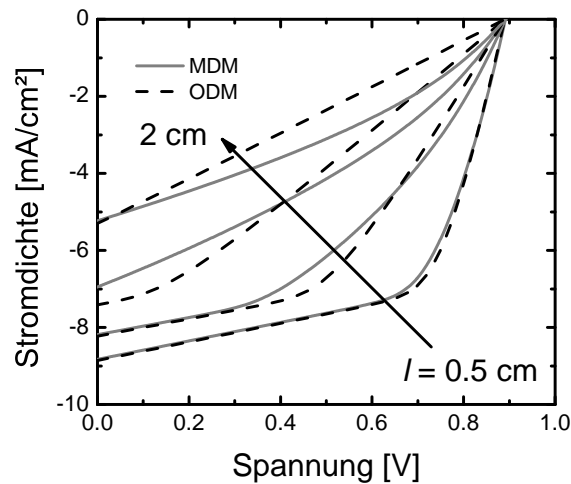
**Abb. 7.9:** Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCD-TBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf PET-Folie) als transparente Elektrode.



**Abb. 7.10:** Berechnete  $JV$ -Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit ITO (auf PET-Folie) als transparente Elektrode.



**Abb. 7.11:** Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCD-TBT:PC<sub>71</sub>BM mit PH1000 (auf PET-Folie) als transparente Elektrode.



**Abb. 7.12:** Berechnete *JV*-Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM mit PH1000 auf PET-Folie als transparente Elektrode.

taktwiderstandes zwischen PH1000 und Silber/Aluminium, vergrößert sich der optimale Zellabstand auf etwa 200  $\mu\text{m}$ . Für Zelllängen bis zu 1 cm ist der Verlauf des relativen Unterschiedes beider Vorhersagen bereits bekannt und lässt für das MDM auf eine etwa 10%ige Photostromreduktion schließen. Für Zelllängen größer 1 cm ist wie für ITO auf PET-Folie auch eine Umkehrung des Verhaltens des relativen Unterschiedes zu beobachten. Ab einer Zelllänge von 1.4 cm wird dieser negativ und erreicht Werte von bis zu -25%. Der mittels ODM berechnete Modulwirkungsgrad wird also gegenüber dem MDM drastisch unterschätzt. Die exemplarischen *JV*-Kennlinien des ODM in Abbildung 7.12 zeigen einen starken ohmschen Charakter während die Kennlinien des MDM einen schwachen exponentiellen Charakter aufweisen.

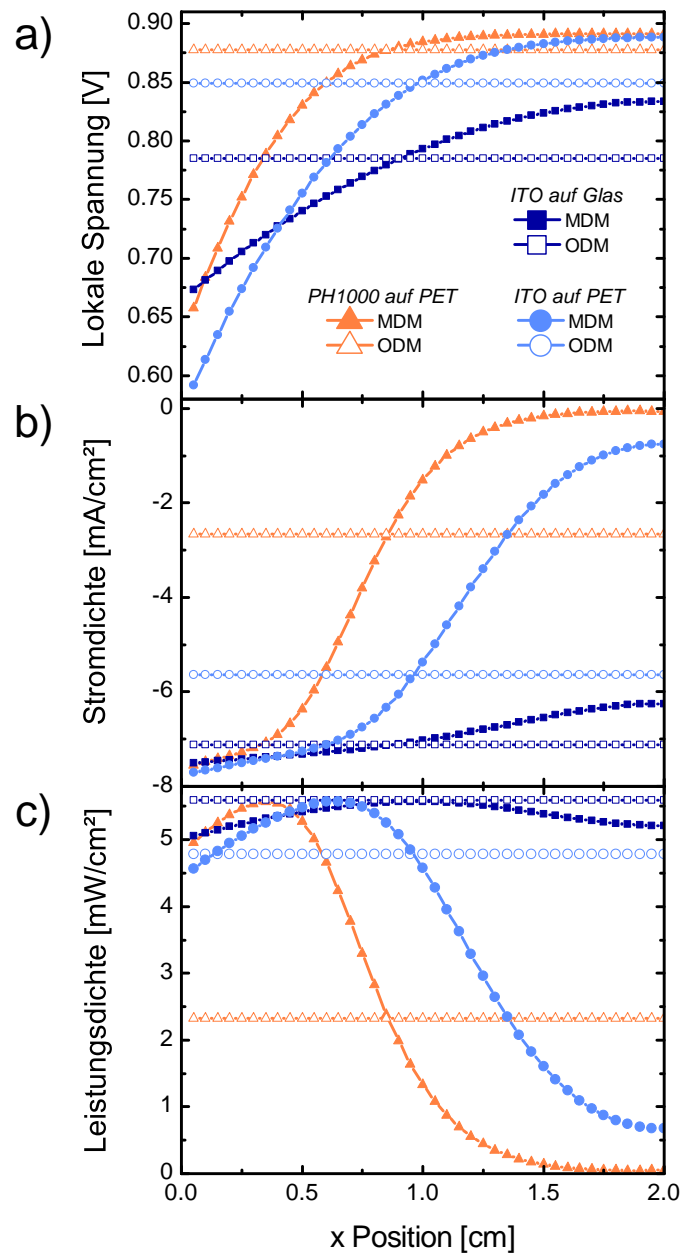
## 7.5 Diskussion

Der Vergleich der beiden Modelle - des ODM als vereinfachtes zusammenfassendes und des MDM als verteiltes Modell - lässt das relative Verhalten in drei verschiedene Regimes unterteilen:

1. Eine sehr gute Übereinstimmung beider Modelle wurde gefunden, solange sich die Zelllänge im Bereich der optimalen Länge befindet. Da der Joulsche Leistungsverlust hier klein gegenüber der produzierten Leistung ist, ist die Wahl des Modells beliebig.
2. Bei Überschreitung der optimalen Zelllänge wird der Wirkungsgrad durch das ODM um bis zu 10% relativ zum MDM überschätzt. Ursächlich für die Überschätzung ist die durch das ODM vernachlässigte Ortsabhängigkeit des Potentials entlang der Stromtransportrichtung. Diese Potentialänderung bedingt wiederum eine Positionsabhängigkeit der Stromgeneration bzw. des relativen lokalen Strombeitrages.
3. Übersteigt die Zelllänge die optimale Länge etwa um den Faktor drei und mehr, wird der Wirkungsgrad durch das ODM relativ zum MDM unterschätzt. In der Betrachtung des ODM passiert der flächig integrierte Photostrom einen einzigen Serienwiderstand und erzeugt so einen Spannungsabfall über der Diode. Sobald der Spannungsabfall die Schwellspannung der Diode erreicht, kompensiert der Dunkelstrom den Photostrom nahezu vollständig.

Die diskutierte Ortsabhängigkeit ist in Abbildung 7.13 anhand von Spannungs-, Stromdichte- und Leistungsdichteprofilen entlang der Stromtransportrichtung für die drei betrachteten transparenten Elektroden dargestellt. Die Profile wurden jeweils am MPP ermittelt. Bereits für ITO auf Glas wird der Einfluss der lokalen Spannung deutlich. Jede Mikrodioden trägt idealerweise mit dem als flächig konstant angenommenen Photostrom zum Gesamtstrom bei. Dadurch fließt ein lokal zunehmender Strom durch die verteilten Widerstände der transparenten Elektrode und erzeugt so einen mit der Zelllänge zunehmenden Spannungsabfall über der jeweiligen Mikrodioden, wie in Abbildung 7.13 a) sichtbar. Die steigende lokale Spannung reduziert wiederum den Strombeitrag, vgl. mit in Abbildung 7.13b), da sich Diodenstrom und Photostrom kompensieren. Sobald die lokale Spannung die Schwellspannung der Mikrodioden erreicht, wird der lokale Photostrombeitrag drastisch verringert. Am deutlichsten ist dies für PH1000 auf PET in Abbildung 7.13 sichtbar. Die lokale Leistungsdichte in Abbildung 7.13c) wurde durch Multiplikation der lokalen Spannung mit der lokalen Stromdichte berechnet. Aufgrund der verteilten Widerstände der transparenten Elektroden verringert sich schließlich die Fläche der Solarzelle, die effektiv an der Leistungsgeneration beteiligt ist. Betrachtet man PH1000 auf PET, so trägt etwa nur noch die Hälfte der Zelllänge zur Gesamtleistung bei.

Betrachtet man das ODM, ist interessant, dass der Wirkungsgrad im dritten Regime stark unterschätzt wird. Das ODM liefert per Definition positionsunabhängige Werte. Der gesamte generierte Photostrom muss daher durch einen einzigen Serienwiderstand fließen,



**Abb. 7.13:** Profile der a) lokalen Spannung, b) lokalen Stromdichte und c) lokalen Leistungsdichte für die betrachteten transparenten Elektroden, jeweils am MPP, entlang der Stromtransportrichtung. Während das ODM (leere Symbole) per Definition über die Zelllänge konstante Werte liefert, zeigen die Berechnungen des MDM (gefüllte Symbole) eine starke Positionsabhängigkeit.

in welchem alle, auch die verteilten Widerstände zusammengefasst sind. Der daraus resultierende Spannungsabfall über der Diode (vgl. mit Abbildung 7.13a)) verringert ebenso wie für das MDM den extrahierbaren Photostrom. Für PH1000 auf PET wird der am MPP extrahierbare Photostrom auf unter 30% des Kurzschlussstromes verringert (vgl. mit Abbildung 7.13b)). Als Ergebnis sättigt der Füllfaktor bei 25% und die  $JV$ -Kennlinie zeigt einzig ohmsches Verhalten. Demgegenüber fließt der im MDM flächig generierte Photostrom durch ein Widerstandsnetzwerk anstatt durch einen zusammengefassten Widerstand. Mikrodioden bei großen Zelllängen sind also über einen großen Serienwiderstand mit der Strukturierung bzw. den Kontakten verbunden und tragen nur geringfügig zum Gesamtstrom bzw. zur Gesamtleistung bei. Mikrodioden bei kurzen Zelllängen sind allerdings über einen kleineren Serienwiderstand mit der Strukturierung verbunden und tragen zum Großteil des Gesamtstromes bei.

Die Verlustmechanismen beider Modelle sind also stark unterschiedlich und hängen auf unterschiedliche Weise von der Zelllänge bzw. dem Flächenwiderstand der transparenten Elektrode ab. Während der Leistungsverlust des MDM auf der zunehmenden Reduktion der strombeitragenden Zellbereiche beruht, wird innerhalb der Beschreibung durch das ODM die Stromextraktion der gesamten Solarzelle durch einen einzigen Serienwiderstand global limitiert.

Der Übergang von dem zweiten in das dritte Regime kann über den zunehmenden Spannungsabfall über der Aktivschicht abgeschätzt werden. Der lokale Photostrom wird dabei vollständig kompensiert, sobald der Spannungsabfall  $\Delta V$  die Leerlaufspannung erreicht:

$$\Delta V = \int I_{ph} dR = J_{ph} \int_0^l R_{\square} x dx = J_{ph} R_{\square} \frac{l^2}{2} \approx V_{oc}. \quad (7.14)$$

Mit  $V_{oc} = 900 \text{ mV}$ ,  $J_{ph} = 9.2 \text{ mA/cm}^2$  und  $R_{PH1000,\square} = 100 \Omega/\square$  ergibt Gleichung (7.14) eine Übergangslänge von  $l_{2 \rightarrow 3} = 1.4 \text{ cm}$ . Wird diese Länge überschritten, wird der Photostrom lokal vollständig kompensiert, bzw. kann nicht extrahiert werden (vgl. mit Abbildung 7.13b)). Wird die maximal mögliche Leistungsgeneration innerhalb der Aktivschicht aus dem Produkt von Leerlaufspannung und Photostrom berechnet, kann das Verhältnis von Verlustleistung zu generierter Leistung abgeschätzt werden:

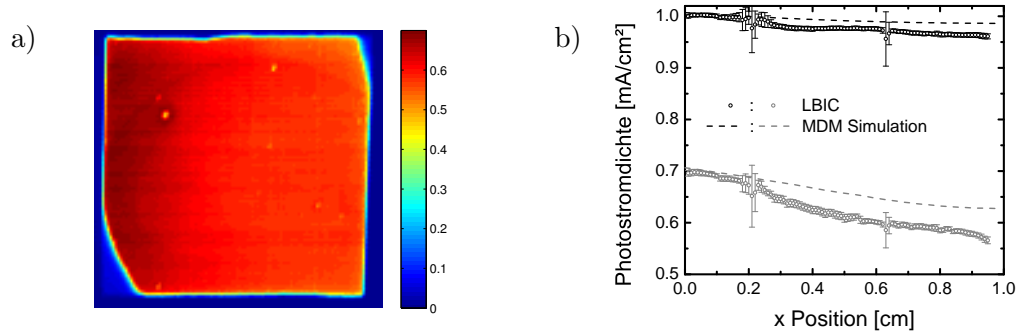
$$\frac{P_{\text{Verlust}}}{P_{\text{Generation}}} = \frac{R_{\square}}{3} \frac{J_{ph}}{V_{oc}} l^2 \approx \frac{2}{3}. \quad (7.15)$$

Der gesamte Leistungsverlust einer Solarzelle mit der Übergangslänge  $l_{2 \rightarrow 3} = \sqrt{2V_{oc}/J_{ph}R_{\square}}$  aus Gleichung (7.14) beträgt also etwa zwei Drittel der insgesamt generierten Leistung, wie auch aus Abbildung 7.13c) abgeschätzt werden kann.

## 7.6 Experimentelle Überprüfung

Abgesehen von den ELI-Messungen mit MDM-Auswertung zur Bestimmung der Eingangsgrößen der Simulation gibt es keine experimentellen Befunde zur Bestätigung der Ortsabhängigkeit. Darüber hinaus werden die Solarzellen für ELI-Messungen ohne Beleuchtung vorwärts getrieben, befinden sich also im ersten Quadranten. Das Verhalten unter Beleuchtung ist daher nur eine Vorhersage basierend auf Parametern, die ohne Beleuchtung bestimmt wurden.

Zur Überprüfung dieser Vorhersagen wurden LBIC-Messungen an einer PH1000-basierten Probe mit dem in Abschnitt 3.3 vorgestellten Messplatz durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit dem 532 nm Laser lokal angeregt, während die homogene Biasbeleuchtung einen DC-Photostrom von 1 mA erzeugte. Zusätzlich zu einer Messung unter Kurzschlussbedingungen wurde eine Biasspannung von 0.5 V angelegt, welche der globalen MPP-Spannung entsprach. In Abbildung 7.14 ist die so erhaltene Photostromaufnahme dargestellt. Die Photostromprofile wurden durch Mittelung über die Zellbreite berechnet. Zusätzlich wurden die Profile mit den Parametern von PH1000 und den Biasbedingungen der LBIC-Messungen simuliert. Der Flächenwiderstand der PH1000 Elektrode wurde dafür von  $100 \Omega/\square$  auf  $135 \Omega/\square$  erhöht. Die Stromdichten der idealen Stromquellen betragen  $0.91 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 7.14 dargestellt und zeigt gute



**Abb. 7.14:** a) Photostrom-Aufnahme einer PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM basierten Solarzelle mit PH1000 als transparenter Elektrode. b) Photostromdichten-Profil am MPP und zugehörige MDM-Simulation.

Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Photostromprofilen. Da die Biasbeleuchtung mit  $J_{\text{ph}} = 0.91 \text{ mA}/\text{cm}^2$  eine deutlich geringere Intensität als eine Sonne ( $J_{\text{ph}} = 9.23 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) aufwies, sind die resultierenden Photostromprofile weniger inhomogen als anhand von Abbildung 7.13b) für die PH1000-basierte Simulation erwartet.





# 8 Zusammenfassung und Ausblick

## 8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Dissertation wurde mit der bildgebenden Lumineszenzdetektion eine ortsauflösende Messmethode für elektrooptische Untersuchungen an Dünnschicht-Solarzellen verwendet. Die bildgebende Lumineszenzdetektion ist in der Silizium-Photovoltaik eine bereits seit einigen Jahren etablierte Charakterisierungsmethode, die neben einer qualitativen Beurteilung der Zellqualität mittlerweile umfangreiche quantitative Analysen erlaubt. Da sich die dabei genutzten Modelle und Algorithmen nicht direkt auf die Analyse von Dünnschicht-Solarzellen übertragen lassen, verfolgte die vorliegende Arbeit die Entwicklung neuer quantitativer Analysemethoden für Dünnschicht-Solarzellen. Die Methoden wurden spezifisch am Beispiel von Polymer-Solarzellen getestet, lassen sich jedoch prinzipiell auf andere Vertreter von Dünnschicht-Solarzellen übertragen. Exemplarisch wurden Polymer-Solarzellen basierend auf verschiedenen Materialsystemen untersucht, konkret P3HT:PCBM, PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM, PJD:PC<sub>71</sub>BM und AnE-PVab:PCBM.

Im Forschungsgebiet der Polymer-Solarzellen wurde die bildgebende Lumineszenzdetektion bislang für die rein qualitative Bewertung der Aktivschicht genutzt, deren Homogenität maßgeblich durch flüssigprozessierte Abscheidungs- und Drucktechniken beeinträchtigt wird. Darüber hinaus diente die bildgebende Elektrolumineszenz insbesondere der Beurteilung der Grenzfläche zwischen Kathode und Aktivschicht. In Langzeitstudien wurde deren Degradation durch die lokal auftretende Korrosion des Metalls und eine Delamination von der Aktivschicht nachgewiesen. Durch Binarisierung von Elektrolumineszenzaufnahmen konnte die degradierte bzw. nicht-degradierte Fläche der Solarzelle ermittelt werden [10]. Bislang war dafür ein ausreichend hohes Kontrastverhältnis und eine auf der verbleibenden Probenfläche homogene Verteilung der Lumineszenzintensität erforderlich, sodass die Solarzellflächen anhand eines globalen Schwellenwertes aus den EL-Aufnahmen herausgefiltert werden konnten. Zur Verbesserung dieser Technik wurde in Kapitel 4 ein lokal adaptives Binarisierungsverfahren implementiert, wodurch die Flächenbestimmung nun auch für schlechte Kontrastverhältnisse durch stark inhomogen bzw. schwach emittierende organische Solarzellen ermöglicht wird. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Angewandte Photophysik an der TU Dresden wurden dazu verschiedentlich gealterte Solarzellen untersucht. Durch Bestimmung der nicht-degradierten Fläche mittels bildgebender Elektrolumineszenz konnte der lineare Zusammenhang zwischen aktiver Zellfläche und Wirkungsgrad über verschiedene Alterungsstadien hinweg nachgewiesen werden [95]. Einerseits bedeutet dies, dass die Degradation der Kontakte bzw. deren Grenzflä-

che nach wie vor einen wesentlichen limitierenden Faktor für die Langzeitstabilität von organischen Solarzellen darstellt. Andererseits bedeutet der lineare Zusammenhang, dass andere Degradationsmechanismen zum Teil unterbunden sind oder erst auf wesentlich längeren Zeitskalen wirken. Insbesondere die Verhinderung der Kathodendegradation durch eine effiziente Verkapselung und das Einfügen einer Pufferschicht zwischen Kathode und Aktivschicht birgt daher das Potential zur deutlichen Verbesserung der Lebensdauer organischer Solarzellen.

Für die quantitative Analyse von Elektrolumineszenzaufnahmen wurde in Abschnitt 3.2.3 eine analytische Beschreibung des lokalen Lumineszenzsignals basierend auf dem verallgemeinerten Planckschen Strahlungsgesetz abgeleitet. Darauf aufbauend wurde in Kapitel 5 das Mikrodioden-Modell entwickelt, um eine flächige Beschreibung von Dünnschichtsolarzellen im Allgemeinen zu ermöglichen. Das Mikrodioden-Modell wurde dann für die umfassende elektrooptische Charakterisierung von Polymer-Solarzellen basierend auf drei verschiedenen aktuellen Materialsystemen genutzt. Dabei wurde gezeigt, dass der typischerweise zusammengefasst beschriebene Serienwiderstand der Solarzellen effektiv in den Flächenwiderstand der transparenten leitfähigen Elektrode sowie in einen zusammengefassten Widerstand, der den Volumenwiderstand der Aktivschicht und die Kontaktwiderstände der im Schichtaufbau vorhandenen Grenzflächen repräsentiert, getrennt werden kann. Darüber hinaus wurden die Dunkelkennlinien der Materialsysteme extrahiert und deren Diodenparameter bestimmt. Unter Annahme des Superpositionsprinzips konnte auf Basis der so bestimmten Parameter eine Vorhersage der photovoltaischen Eigenschaften getroffen werden, die gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Durch die Relation zwischen optisch detektiertem Rekombinationsstrom und gesamtheitlich fließenden elektrischen Strom wurde der Diodenidealitätsfaktor der verwendeten Materialsysteme ermittelt. Als Maß für das Rekombinationsverhalten zeigte dieser, dass das Materialsystem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM durch eine dominante bimolekulare Rekombination ausgezeichnet sind, während im Materialsystem P3HT:PCBM gleichermaßen Störstellenrekombination auftritt. Die erhöhte Störstellenrekombination in P3HT:PCBM wurde auf die durch Phase-separation reduzierte Rate der bimolekularen Rekombination zurückgeführt.

Da für die Anwendung des Mikrodioden-Modells die flächige Homogenität der zu untersuchenden Probe weitestgehend erforderlich ist, wurde in Kapitel 6 eine ergänzende Beschreibung flächig inhomogener Solarzellen durch ein Modell lokal unabhängiger Dioden eingeführt. Basierend auf zwei Elektrolumineszenzaufnahmen unter verschiedenen Anregungsstärken wurde mit QuELI eine Methode entwickelt, um das Elektrolumineszenzsignal in eine serienwiderstands- und eine materialspezifische Komponente zu zerlegen. Durch Umrechnung der lokalen Lumineszenzintensität in lokale Stromdichten auf Basis des gesamtheitlich fließenden Stromes konnten diese Komponenten lokal quantifiziert werden. Das so gewonnene Serienwiderstandsbild ließ auf die Ausbildung einer Aluminiumoxidschicht durch Korrosion der Kathode schließen. Die materialspezifische Komponente wurde im Rahmen des lokalen Eindioden-Modells als Sättigungsstromdichte interpretiert. Diese zeigte einen über bis zu fünf Größenordnungen variierenden Wertebereich für Polymer-

Solarzellen auf Basis von AnE-PVab:PCBM. Die Sättigungsstromdichten wurden anhand des bereits bekannten Entmischungsverhaltens dieses Materialsystems beschrieben und ermöglichten zudem die Quantifizierung der Elektronentransferenergie. Letztere zeigte sehr gute Übereinstimmung mit spektral aufgelösten Elektrolumineszenzmessungen und korrelierte mit der Leerlaufspannung unter Beleuchtung. Der Zusammenhang zwischen der anhand der Sättigungsstromdichten berechneten Elektronentransferenergie und der Leerlaufspannung konnte durch weitere Messungen an Proben mit verschiedenen Fullerenderivaten bestätigt werden.

Die Annahme idealer unabhängiger Dioden für QuELI hat sich als nachteilig erwiesen, ist im Rahmen der Beschreibung jedoch weiterhin erforderlich. Speziell die Annahme idealer Dioden führt zu einer fehlerhaften Berechnung der lokalen Stromdichten, insbesondere bei steigenden Injektionsströmen und mehr als einem optisch aktiven Übergang. Darüber hinaus werden Änderungen in der flächigen Stromverteilung durch die Annahme unabhängiger Dioden mit verschiedenen Leitfähigkeiten missachtet. Beide Annahmen führten schließlich dazu, dass sich die Werte der lokal berechneten Parameter injektionsabhängig änderten. Nichtsdestotrotz kann die entwickelte Beschreibung verwendet werden, um effektiv zwischen den verschiedenen Kontrastmechanismen in Elektrolumineszenzaufnahmen unterscheiden zu können. Insbesondere für Alterungsexperimente zur Analyse des Degradationsverhaltens ist eine Entkopplung von Widerstandseffekten und materialspezifischen Effekten der Aktivschicht von enormer Relevanz.

Anhand von Netzwerksimulationen auf Basis des Mikrodioden-Modells für beleuchtete Solarzellen wurde in Kapitel 7 gezeigt, dass die Verwendung transparenter Elektroden eine inhärente Ortsabhängigkeit nicht nur in der Elektrolumineszenzmission sondern ebenso in der Funktion als Solarzelle induziert. Durch Vergleich mit der zusammengefassten Beschreibung im Rahmen eines Eindioden-Modells wurde erstmalig der konkrete Einfluss der flächigen Beschreibung durch das Mikrodioden-Modell auf die optimale Geometrie von monolithisch verschalteten Solarmodulen untersucht. Drei verschiedene Regimes der geometrieabhängigen lokalen Funktionalität von Dünnschichtsolarzellen wurden aufgedeckt. Die optimale Geometrie befindet sich stets im ersten Regime. Aufgrund der gegenüber der produzierten Leistung geringen Leistungsverluste im ersten Regime ist die Wahl des Modells dort unerheblich und kann der Einfachheit halber mittels Eindioden-Modell erfolgen. Bei Überschreitung des Optimums fallen jedoch die nicht haltbaren Vereinfachungen des Eindioden-Modells ins Gewicht. Das zweite Regime ist durch die Überschätzung des maximal erreichbaren Wirkungsgrades durch das Eindioden-Modell geprägt. Als ursächlich für dieses Verhalten wurde der im Eindioden-Modell vernachlässigte Potentialgradient entlang der Länge der Solarzelle identifiziert, welcher durch das Mikrodioden-Modell korrekt wiedergegeben wird. Eine Vergrößerung der Zelllänge bzw. des Flächenwiderstands der transparenten Elektrode führt zum dritten Regime. Hier wird der Wirkungsgrad durch das Eindioden-Modell stark unterschätzt, da der Fluss des als zusammengefasst beschriebenen Photostroms durch den zusammengefassten Serienwiderstand zu einem Spannungsabfall über der Diode führt, welcher größer als die Leerlaufspannung ist und nur noch eine mar-

ginale Solarzellenfunktion erlaubt. Anhand des Mikrodioden-Modells wurde gezeigt, dass sich stattdessen die funktionale Fläche der Solarzelle verringert, d.h. der Teil der Zelle, dessen Widerstand eine Extraktion des lokal generierten Stromes erlaubt. Die Vorhersagen des Mikrodioden-Modells wurden schließlich durch rasternde Photostrommessungen verifiziert.

### 8.2 Ausblick

Mit den entwickelten Modellen, dem Mikrodioden-Modell für homogene Solarzellen und dem Modell unabhängiger Dioden, wurden zwei Werkzeuge zur Bewertung von Elektrolumineszenzaufnahmen von organischen Solarzellen geschaffen. Der Nutzen dieser Modelle, durch Extraktion von materialspezifischen Parametern und Interpretation von Kontrastmechanismen, ist bereits sehr vielfältig, die Ergebnisse müssen jedoch stets im Kontext der notwendigen Annahmen der Modelle interpretiert werden. Der Diodenidealitätsfaktor, der sich im Rahmen des Mikrodioden-Modells bestimmen lässt, wird beispielsweise durch die Annahme einer idealen strahlenden Rekombination getroffen, die aufgrund ausgeprägter energetischer Unordnung nicht zwingend für jedes Materialsystem gültig sein muss. Für zukünftige Arbeiten sollte daher eine vergleichende Studie mit verschiedenen Materialsystemen und Methoden zur Bestimmung des Idealitätsfaktors durchgeführt werden. Sinnvoll ist dabei zudem die Begleitung der Experimente durch numerische Simulationen, die die Änderung der Raten verschiedener Rekombinationsmechanismen erlauben.

Für die QuELI-Methode kann das Modell unabhängiger Dioden hinsichtlich seiner Aussagen durch Einbeziehung eines lokalen Idealitätsfaktors deutlich verbessert werden. Aufgrund der zwecks Bestimmung des Idealitätsfaktors durchgeführten seriell erfolgten Anpassung an lokale Kennlinien kann die parallele Bestimmung der lokalen Parameter im Rahmen von QuELI samt Idealitätsfaktor möglicherweise innerhalb einer Iterationsprozedur auf Basis von drei oder mehr Elektrolumineszenzaufnahmen erfolgen. Darüber hinaus muss untersucht werden, wie sich Änderungen des Elektrolumineszenzspektrums bei steigenden Injektionsströmen auf die Berechnung lokaler Stromdichten auswirken bzw. ob bessere Ansätze zur Quantifizierung lokaler Parameter entwickelt werden können.

Die entwickelte MATLAB-QUCS-Schnittstelle ist ein absehbar sehr hilfreiches Werkzeug zur Untersuchung flächig inhomogener Solarzellen. Mittlerweile wurde die Schnittstelle auf den Schaltkreissimulator PSPICE übertragen, da dieser neben Geschwindigkeitsvorteilen die Möglichkeit bietet, eine benutzerdefinierte Tabelle als Kennlinie für ein Bauteil zu hinterlegen. Mit einigen Anpassungen an der Programmierung der Schnittstelle ist so die direkte Übertragung von mittels Mikrodioden-Modell aus Elektrolumineszenzaufnahmen extrahierten Kennlinien oder von mittels QuELI bestimmten lokalen Parametern an den Simulator möglich, wodurch eine simultane Überprüfung der experimentell gewonnenen Parameter ermöglicht wird.

Eine enorme Errungenschaft wäre mit der quantitativen Beschreibung von Photolumineszenzstrahlung erreicht. Die bisherigen Analysen durch Elektrolumineszenzstrahlung

beschränken sich auf vorwärts getriebene unbeleuchtete Solarzellen. Vorhersagen über das Verhalten unter Beleuchtung können nur hypothetisch und unter Annahme des Superpositionsprinzips gefällt werden. Die gute Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Verhalten unter Beleuchtung und dessen experimentelle Überprüfung bspw. durch LBIC-Messungen ist sicher nicht für jedes Materialsystem möglich. Durch Modellierung des spannungsabhängigen Photolumineszenzsignals wäre aber eine Möglichkeit geschaffen, die Solarzelle direkt innerhalb ihres angedachten Betriebsmodus zu charakterisieren. Aufgrund absehbar hoher Lichtintensitäten würden sich Messzeiten zudem deutlich verkürzen lassen und könnten sogar eine Live-Kontrolle während des Herstellungsprozesses ermöglichen.

Theoretisch lässt sich die Photolumineszenzstrahlung analog zur Elektrolumineszenzstrahlung anhand des verallgemeinerten Planckschen Strahlungsgesetzes beschreiben. Dazu muss jedoch sichergestellt werden, dass die Photolumineszenzstrahlung von diffusionslängenlimitierten Exzitonen effektiv unterdrückt bzw. vom Messsignal subtrahiert wird, was sich als Schwierigkeit herausstellen kann. Darüber hinaus sollte die Änderung des spannungsabhängigen Photolumineszenzspektrums untersucht werden, ebenfalls unter der Maßgabe der Unterdrückung der Photolumineszenz diffusionslängenlimitierter Exzitonen. Erste vorläufige Untersuchungen zeigten keine spektrale Änderung, jedoch eine Änderung der spannungsabhängigen lokalen Intensität in bildgebenden Messungen. Da sich der Verlauf dieser Änderungen abhängig vom untersuchten Materialsystem nur zum Teil durch eine Zunahme bzw. Abnahme der Rate der spannungsabhängigen bimolekularen Rekombination beschreiben lässt, sollte zudem eine Untersuchung des spannungsabhängigen Absorptionskoeffizienten, z.B. durch Elektroreflexionsspektroskopie, erfolgen.

# Literatur

- [1] 'Sachverständigenrat für Umweltfragen - Pressemitteilungen - Erneuerbare Energien bis 2050 kostengünstigste Energieträger für Europa' [http://www.umweltrat.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/AktuellePressemitteilungen/2011/2011\\_11\\_03\\_Erneuerbare\\_Energien\\_2050.html](http://www.umweltrat.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/AktuellePressemitteilungen/2011/2011_11_03_Erneuerbare_Energien_2050.html) (aufgerufen am 19.10.2014).
- [2] C. Kost, J. N. Mayer, J. Thomsen, N. Hartmann, C. Senkpiel, S. Philipps, S. Nold, S. Lude und T. Schlegl. „Studie: Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien“. In: *Fraunhofer ISE - Studien und Positionspapiere* (Nov. 2013).
- [3] 'Zeitreihen zur Entwicklung der Erneuerbaren Energien' [http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Broschuere/agee-stat-erneuerbare-energien-im-jahr-2013.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Broschuere/agee-stat-erneuerbare-energien-im-jahr-2013.pdf?__blob=publicationFile&v=3) (aufgerufen am 19.10.2014).
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson. „A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power“. In: *Journal of Applied Physics* 25 (1954), S. 676–677.
- [5] W. Shockley und H. J. Queisser. „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells“. In: *Journal of Applied Physics* 32.3 (1961), S. 510–519.
- [6] F. C. Krebs. „Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.9 (2009), S. 1636–1641.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. „Solar cell efficiency tables (version 44)“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22.7 (2014), S. 701–710.
- [8] C.J. Brabec. „Organic photovoltaics: technology and market“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2004), S. 273–292.
- [9] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen und F. C. Krebs. „Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94.10 (2010), S. 1553–1571.
- [10] M. Seeland, R. Rösch und H. Hoppe. „Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation“. In: *Journal of Applied Physics* 109, 064513 (2011),

- 
- [11] R. Rösch, D. M. Tanenbaum, M. Jorgensen, M. Seeland, M. Bärenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Wurfel, M. Hosel, H. F. Dam, S. A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe und F. C. Krebs. „Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques-the ISOS-3 inter-laboratory collaboration“. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), S. 6521–6540.
- [12] W. Brütting. „Physics of Organic Semiconductors“. In: Wiley-VCH, 2005. Kap. Introduction to the Physics of Organic Semiconductors.
- [13] H. Kallmann und M. Pope. „Photovoltaic Effect in Organic Crystals“. In: *Journal of Chemical Physics* 30.2 (1959), S. 585–586.
- [14] C.W. Tang. „Two-layer organic photovoltaic cell“. In: *Applied Physics Letters* 48.2 (1986), S. 183–185.
- [15] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl. „Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene“. In: *Science* 258 (1992), S. 1474–1476.
- [16] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti und A. B. Holmes. „Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell“. In: *Applied Physics Letters* 68.22 (1996), S. 3120–3122.
- [17] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel und K. Müllen. „Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 59 (23 Juni 1999), S. 15346–15351.
- [18] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudi und A. J. Heeger. „Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions“. In: *Science* 270 (1995), S. 1789–1791.
- [19] J. R. Tumbleston, B. A. Collins, L. Yang, A. C. Stuart, E. Gann, W. Ma, W. You und H. Ade. „The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells“. In: *Nature Photonics* 8.5 (2014), S. 385–391.
- [20] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees und M. M. Wienk. „Electron Transport in a Methanofullerene“. In: *Advanced Functional Materials* 13.1 (2003), S. 43–46.
- [21] H. Hoppe und N. S. Sariciftci. „Organic solar cells: An overview“. In: *Journal of Materials Research* 19.7 (2004), S. 1924–1945.

- [22] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten und S. Ito. „Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regio-regularities and Morphologies“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), S. 6154–6164.
- [23] P. Peumans, S. Uchida und S. R. Forrest. „Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films“. In: *Nature* 425 (2003), S. 158–162.
- [24] R. A. Marsh, C. Groves und N. C. Greenham. „A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices“. In: *Journal of Applied Physics* 101, 083509 (2007),
- [25] H. Bässler. „Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study“. In: *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics* 175 (1993), S. 15.
- [26] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. überarbeitete und erweiterte Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005.
- [27] A. Moliton. *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. Springer-Verlag, LLC, 2005.
- [28] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- [29] H. Hoppe, N. S. Sariciftci und D. Meissner. „Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells“. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 385 (2002), S. 233–239.
- [30] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci und D. Meissner. „Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80.1 (2003), S. 105–113.
- [31] M. W. Rowell und M. D. McGehee. „Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules“. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 131–134.
- [32] J. Liu, E. Rädlein und G. H. Frischat. „Preparation, nanostructure and properties of indium tin oxide (ITO) films on glass substrates. Part 1. Preparation and nanostructure“. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 40.5 (1999), S. 277–281.
- [33] H. Hoppe, M. Seeland und B. Muhsin. „Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 97 (2012), S. 119–126.
- [34] J. Krantz, M. Richter, S. Spallek, E. Spiecker und C. J. Brabec. „Solution-Processed Metallic Nanowire Electrodes as Indium Tin Oxide Replacement for Thin-Film Solar Cells“. In: *Advanced Functional Materials* 21.24 (2011), S. 4784–4787.



- 
- [35] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker und C. J. Brabec. „Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT:PCBM-Based Organic Solar Cell Devices“. In: *Advanced Functional Materials* 23.13 (2013), S. 1711–1717.
- [36] M. T. Dang, L. Hirsch und G. Wantz. „P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research“. In: *Advanced Materials* 23.31 (2011), S. 3597–3602.
- [37] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim und O. Ambacher. „Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene):fullerene blends in dependence on annealing temperature“. In: *Thin Solid Films* 511 - 512 (2006), S. 483–485.
- [38] H. Sirringhaus, N. Tessler und R. H. Friend. „Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers“. In: *Science* 280.5370 (1998), S. 1741–1744.
- [39] G. Wang, J. Swensen, D. Moses und A. J. Heeger. „Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors“. In: *Journal of Applied Physics* 93.10 (2003), S. 6137–6141.
- [40] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. J. Brabec. „Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency“. In: *Advanced Materials* 18.6 (2006), S. 789–794.
- [41] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch und H. Hoppe. „Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.4 (2009), S. 508–513.
- [42] C. Duan, F. Huang und Y. Cao. „Recent development of push-pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 10416–10434.
- [43] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang und C.-S. Hsu. „Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications“. In: *Chemical Reviews* 109.11 (2009), S. 5868–5923.
- [44] 'PCDTBT average Mw 20,000-100,000' / Sigma-Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/753998> (aufgerufen am 05.09.2014).
- [45] J. S. Moon, J. Jo und A. J. Heeger. „Nanomorphology of PCDTBT:PC70BM Bulk Heterojunction Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* 2.3 (2012), S. 304–308.
- [46] C. H. Peters, T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop, S. Beaupre, M. Leclerc und M. D. McGehee. „High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes“. In: *Advanced Energy Materials* 1.4 (2011), S. 491–494.

- [47] R. Rösch, K.-R. Eberhardt, S. Engmann, G. Gobsch und H. Hoppe. „Polymer solar cells with enhanced lifetime by improved electrode stability and sealing“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), S. 59–66.
- [48] D. A. M. Egbe, S. Türk, S. Rathgeber, F. Kühnlenz, R. Jadhav, A. Wild, E. Birckner, G. Adam, A. Pivrikas, V. Cimrova, G. Knör, N. S. Sariciftci und H. Hoppe. „Anthracene Based Conjugated Polymers: Correlation between  $\pi - \pi$ -Stacking Ability, Photophysical Properties, Charge Carrier Mobility, and Photovoltaic Performance“. In: *Macromolecules* 43.3 (2010), S. 1261–1269.
- [49] C. Kästner, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe und H. Hoppe. „Improvement of photovoltaic performance by ternary blending of amorphous and semi-crystalline polymer analogues with PCBM“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.12 (2013), S. 3961–3969.
- [50] P. Würfel. *Physics of Solar Cells*. Wiley-VCH, 2005.
- [51] W. Shockley und W. T. Read Jr. „Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons“. In: *Physical Review* 87.5 (1952), S. 835–842.
- [52] T. Kirchartz, B. E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau und J. Nelson. „Recombination via tail states in polythiophene:fullerene solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 83.11 (2011), S. 115209.
- [53] L. T. Dou, J. B. You, Z. R. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street und Y. Yang. „25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research“. In: *Advanced Materials* 25.46 (2013), S. 6642–6671.
- [54] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski und S. R. Forrest. „Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 82.72 (2010), S. 155305.
- [55] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes und P. W. M. Blom. „Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 99, 153506 (2011),
- [56] G. A. H. Wetzelaer und P. W. M. Blom. „Diffusion-driven currents in organic-semiconductor diodes“. In: *NPG Asia Materials* 6 (2014), e110.
- [57] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant und J. Nelson. „On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells“. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 4.14 (2013), S. 2371–2376.
- [58] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang und R. A. Street. „Band tail recombination in polymer:fullerene organic solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 116.7 (2014),
- [59] T. Kirchartz, J. Mattheis und U. Rau. „Detailed balance theory of excitonic and bulk heterojunction solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 78.23 (2008), S. 235320.

- 
- [60] M. Hallermann, E. Da Como, J. Feldmann, M. Izquierdo, S. Filippone, N. Martín, S. Jüchter und E. von Hauff. „Correlation between charge transfer exciton recombination and photocurrent in polymer/fullerene solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 97.2, 023301 (2010),
- [61] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster und D. E. Markov. „Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells“. In: *Advanced Materials* 19 (2007), S. 1551–1566.
- [62] P. Würfel. „The chemical potential of radiation“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (1982), S. 3967–3985.
- [63] Johannes Giesecke. „Messung von Minoritätsladungsträger-Diffusionslängen in Silicium-Solarzellen mit Lumineszenzmethoden“. Diplomarbeit. Universität Konstanz, 2008.
- [64] *Photovoltaic devices - Part 9: Solar simulator performance requirements*. IEC 60904-9-Ed. 2, 2007.
- [65] 'iKon-M 934 Low-Noise CCD camera' <http://www.andor.com/scientific-cameras/ikon-ccd-camera-series/ikon-m-934> (aufgerufen am 10.07.2012).
- [66] *User's Guide to Andor iKon M*. Document Version: 1.2. Andor Technologies Inc. 2008.
- [67] 'The Nobel Prize in Physics 2009' [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2009/index.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2009/index.html) (aufgerufen am 05.09.2014).
- [68] G. F. Amelio, M. F. Tompsett und G. E. Smith. „Experimental Verification of the Charge Coupled Device Concept“. In: *Bell System Technical Journal* 49.4 (1970), S. 593–600.
- [69] W. S. Boyle und G. E. Smith. „Charge Coupled Semiconductor Devices“. In: *Bell System Technical Journal* 49.4 (1970), S. 587–593.
- [70] D.F. Barbe. „Imaging devices using the charge-coupled concept“. In: *Proceedings of the IEEE* 63.1 (Jan. 1975), S. 38–67.
- [71] D. Hinken, C. Schinke, S. Herlufsen, A. Schmidt, K. Bothe und R. Brendel. „Experimental setup for camera-based measurements of electrically and optically stimulated luminescence of silicon solar cells and wafers“. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), S. 033706.
- [72] David Kiliani. „Aufbau eines Lumineszenz-Messplatzes zur Charakterisierung von Solarzellen“. Diplomarbeit. Universität Konstanz, 2009.
- [73] T. Kirchartz und U. Rau. „Detailed balance and reciprocity in solar cells“. In: *Physica Status Solidi A - Applications and Material Science* 12.12 (2008), S. 2737–2751.

- [74] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik und P. W. M. Blom. „Identifying the Nature of Charge Recombination in Organic Solar Cells from Charge-Transfer State Electroluminescence“. In: *Advanced Energy Materials* 2.10 (2012), S. 1232–1237.
- [75] W. Gong, M. A. Faist, N. J. Ekins-Daukes, Z. Xu, D. D. C. Bradley, J. Nelson und T. Kirchartz. „Influence of energetic disorder on electroluminescence emission in polymer:fullerene solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 86.2 (2012), S. 9.
- [76] U. Rau. „Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 76.72 (2007), S. 085303.
- [77] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs und J. V. Manca. „On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells“. In: *Nature Materials* 8.11 (2009), S. 904–909.
- [78] K. Vandewal, K. Tvingstedt, J. V. Manca und O. Inganäs. „Charge-Transfer States and Upper Limit of the Open-Circuit Voltage in Polymer:Fullerene Organic Solar Cells“. In: *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 16 (2010), S. 1676–1684.
- [79] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs und J. V. Manca. „Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 81 (12 März 2010), S. 125204.
- [80] K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W.R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher und A. Salleo. „Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces“. In: *Nature Materials* 13.1 (2014), S. 63–68.
- [81] *Model 2400 Series SourceMeter - User's Manual*. Document Number: 2400S-900-01 Rev. G. Keithley Instruments, Inc. Cleveland, Ohio, U.S.A., 1998.
- [82] *Model SR810 DSP Lock-In-Amplifier Manual*. Stanford Research Systems. 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 94089, 2005.
- [83] *Model SR570 Low-Noise Current-Preamplifier Manual*. Stanford Research Systems. 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 94089, 1997.
- [84] M. Jørgensen, K. Norrman und F. C. Krebs. „Stability/degradation of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.7 (2008), S. 686–714.
- [85] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen und F. C. Krebs. „Stability of Polymer Solar Cells“. In: *Advanced Materials* 24.5 (2012), S. 580–612.

- 
- [86] S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen und F. C. Krebs. „A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), S. 736–745.
- [87] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley und J. R. Durrant. „Degradation of organic solar cells due to air exposure“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.20 (2006), S. 3520–3530.
- [88] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D’Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca und D. Vanderzande. „Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:Fullerene solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), S. 753–760.
- [89] X. Xi, F. Li, Q. Meng, Y. Ding, J. Ji, Z. Shi und G. Li. „The investigation of the stability and optimal encapsulation time for ITO/CuPc/C60/Al bilayer cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), S. 924–929.
- [90] M. Seeland, R. Rösch und H. Hoppe. In: *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*. Hrsg. von F. C. Krebs. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Kap. Imaging Techniques for Studying OPV Stability and Degradation, S. 39–70.
- [91] K. Feron, T. J. Nagle, L. J. Rozanski, B. B. Gong und C. J. Fell. „Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 109 (2013), S. 169–177.
- [92] Marco Seeland. „Detection of Luminescence Radiation for the Characterization of Organic Solar Cells“. Masterarbeit. Technische Universität Ilmenau, 2011.
- [93] O.D. Trier und A.K. Jain. „Goal-directed evaluation of binarization methods“. In: *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 17.12 (1995), S. 1191–1201.
- [94] Martin Hermenau. „Lebensdaueruntersuchungen an organischen Solarzellen“. Diss. Technische Universität Dresden, 2014.
- [95] H. Klumbies, M. Karl, M. Hermenau, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, L. Müller-Meskamp und . Leo. „Water ingress into and climate dependent lifetime of organic photovoltaic cells investigated by calcium corrosion tests“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120, Part B (2014), S. 685–690.
- [96] M. T. Lloyd, C. H. Peters, A. Garcia, I. V. Kauvar, J. J. Berry, M. O. Reese, M. D. McGehee, D. S. Ginley und D. C. Olson. „Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 6 (2011), S. 1–7.
- [97] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts und P. Heremans. „Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT: PCBM photovoltaic cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.5 (2011), S. 1303–1307.

- [98] H. Murrmann und D. Widmann. „Current crowding on metal contacts to planar devices“. In: *Electron Devices, IEEE Transactions on* 16.12 (Dez. 1969), S. 1022–1024.
- [99] L. D. Nielsen. „Distributed Series Resistance Effects in Solar Cells“. In: *IEEE Transactions on Electronic Devices* 26.5 (1982), S. 821–827.
- [100] G.L. Araujo, A. Cuevas und J.M. Ruiz. In: *Electron Devices, IEEE Transactions on* 3 (), S. 391–401.
- [101] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch und H. Hoppe. „Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency“. In: *Physica Status Solidi A - Applications and Material Science* 12.12 (2009), S. 2771–2774.
- [102] R. A. Street und M. Schoendorf. „Interface state recombination in organic solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 81.20 (2010), S. 205307.
- [103] A. Pivrikas, G. Juska, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb und R. Österbacka. „Bimolecular Recombination Coefficient as a Sensitive Testing Parameter for Low-Mobility Solar-Cell Materials“. In: *Physical Review Letters* 94 (17 Mai 2005), S. 176806.
- [104] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi und P. W. M. Blom. „Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 88.5, 052104 (2006),
- [105] T. Wang, A. J. Pearson, A. D. F. Dunbar, P. A. Staniec, D. C. Watters, H. Yi, A. J. Ryan, R. A. L. Jones, A. Iraqi und D. G. Lidzey. „Correlating Structure with Function in Thermally Annealed PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blends“. In: *Advanced Functional Materials* 22.7 (2012), S. 1399–1408.
- [106] O. Synooka, K.-R. Eberhardt, C. R. Singh, F. Hermann, G. Ecke, B. Ecker, E. von Hauff, G. Gobsch und H. Hoppe. „Influence of Thermal Annealing on PCDTBT:PCBM Composition Profiles“. In: *Advanced Energy Materials* 4.5 (2014), S. 10.
- [107] S. R. Cowan, A. Roy und A. J. Heeger. „Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* 82 (24 Dez. 2010), S. 245207.
- [108] C. Kästner, D. K. Susarova, R. Jadhav, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, S. Rathgeber, P. A. Troshin und H. Hoppe. „Morphology evaluation of a polymer-fullerene bulk heterojunction ensemble generated by the fullerene derivatization“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22.31 (2012), S. 15987–15997.
- [109] P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta und S. W. Glunz. „Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images“. In: *Journal of Applied Physics* 101, 123110 (2007),

- 
- [110] K. Ramspeck, K. Bothe, D. Hinken, B. Fischer, J. Schmidt und R. Brendel. „Recombination current and series resistance imaging of solar cells by combined luminescence and lock-in thermography“. In: *Applied Physics Letters* 90.15, 153502 (2007),
- [111] D. Hinken, K. Ramspeck, K. Bothe, B. Fischer und R. Brendel. „Series resistance imaging of solar cells by voltage dependent electroluminescence“. In: *Applied Physics Letters* 91, 182104 (2007),
- [112] J. Haunschild, M. Glatthaar, M. Kasemann, S. Rein und E. R. Weber. „Fast series resistance imaging for silicon solar cells using electroluminescence“. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 3.7-8 (2009), S. 227–229.
- [113] T. Fuyuki, H. Kondo, Y. Kaji, A. Ogane und Y. Takahashi. „Analytic findings in the electroluminescence characterization of crystalline silicon solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 101, 023711 (2007),
- [114] O. Breitenstein, A. Khanna, Y. Augarten, J. Bauer, J.-M. Wagner und K. Iwig. „Quantitative evaluation of electroluminescence images of solar cells“. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 2.1 - 2 (2010), S. 7–9.
- [115] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest und M. E. Thompson. „Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), S. 9281–9286.
- [116] M. W. Denhoff und N. Drolet. „The effect of the front contact sheet resistance on solar cell performance“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.9 (2009), S. 1499–1506.
- [117] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth und S. Sensfuss. „Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates“. In: *Applied Physics Letters* 85.9 (2004), S. 1481–1483.
- [118] D. Gupta, M. Bag und K.S. Narayan. „Area dependent efficiency of organic solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 93, 163301 (2008),
- [119] F. C. Krebs, T. Tromholt und M. Jorgensen. „Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing“. In: *Nanoscale* 2 (6 2010), S. 873–886.
- [120] W.-I. Jeong, J. Lee, S.-Y. Park, J.-W. Kang und J.-J. Kim. „Reduction of Collection Efficiency of Charge Carriers with Increasing Cell Size in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells“. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), S. 343–347.
- [121] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, B. Hirsch und F. C. Krebs. „Origin of size effect on efficiency of organic photovoltaics“. In: *Journal of Applied Physics* 109, 074508 (2011),
- [122] T. Miyadera, H. Ogo, T. Taima, T. Yamanari und Y. Yoshida. „Analytical model for the design principle of large-area solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 97 (2012), S. 127–131.

- [123] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer und A. Meyer. „Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), S. 379–384.
- [124] S. Choi, W. J. Potscavage Jr und B. Kippelen. „Area-scaling of organic solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 106, 054507 (2009),
- [125] A. K. Pandey und J. M. Nunzi. „Origin of photocurrent generation and collection losses in large area organic solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 99.9, 093309 (2011),
- [126] J. D. Servaites, S. Yeganeh, T. J. Marks und M. A. Ratner. „Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaic Cells: Consequences of Optimizing Series Resistance“. In: *Advanced Functional Materials* 20 (2010), S. 97–104.
- [127] H. K. Lyu, J. H. Sim, S.-H. Woo, K. P. Kim, J.-K. Shin und Y. S. Han. „Efficiency enhancement in large-area organic photovoltaic module using theoretical power loss model“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.8 (2011), S. 2380–2383.
- [128] M. Seeland und H. Hoppe. „Comparison of Distributed vs. Lumped Series Resistance Modeling of Thin Film Solar Cells and Modules: Influence on the Geometry Dependent Efficiency“. In: *Advanced Energy Materials (eingereicht)* (2014).
- [129] P. Kubis, L. Lucera, F. Machui, G. Spyropoulos, J. Cordero, A. Frey, J. Kaschta, M. M. Voigt, G. J. Matt, E. Zeira und C. J. Brabec. „High precision processing of flexible P3HT/PCBM modules with geometric fill factor over 95%“. In: *Organic Electronics* 15.10 (2014), S. 2256–2263.
- [130] 'Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5' <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (aufgerufen am 05.09.2014).
- [131] Burhan Muhsin. „Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von Polymer-Solarzellen und Modulen bezüglich ihrer Geometrie“. Diplomarbeit. Technische Universität Ilmenau, 2007.
- [132] 'MATLAB - The Language of Computing' <http://www.mathworks.de/products/matlab/> (aufgerufen am 09.12.2012).
- [133] 'Qucs project: Quite Universal Circuit Simulator' <http://qucs.sourceforge.net> (aufgerufen am 09.12.2012).
- [134] G.T. Koishiyev und J.R. Sites. „Impact of sheet resistance on 2-D modeling of thin-film solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), S. 350–354.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Photoinduzierter Ladungstransfer des Elektrons einer angeregten Polymerkette zu einem Fullerenmolekül. . . . .	6
2.2	Simulation des thermischen Ausheizens zur Verbesserung der Morphologie .	7
2.3	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Polymer-Solarzelle. . . .	8
2.4	Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie vom Exzitonenradius für verschiedene Dielektrizitätszahlen. . . . .	9
2.5	Vereinfachter schematischer Aufbau einer Polymer:Fulleren-Solarzelle. . . .	10
2.6	Chemische Strukturen von PEDOT (links) und PSS (rechts). . . . .	11
2.7	Chemische Strukturen von P3HT (links) und PCBM (rechts). . . . .	12
2.8	Chemische Struktur von PCDTBT [44]. . . . .	12
2.9	Chemische Struktur von AnE-PV <i>ab</i> . . . . .	13
2.10	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer Polymer-Solarzelle mit und ohne Beleuchtung. . . . .	14
2.11	Das Eindioden-Modell als Ersatzschaltbild einer Polymersolarzelle. . . . .	14
3.1	Schematischer Aufbau des Lumineszenz-Messplatzes und Fotografie der verwendeten CCD-Kamera. . . . .	24
3.2	Nach Formel (3.3) berechnetes Signal-Rausch-Verhältnis des gekühlten CCD-Sensors bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken. . . . .	27
3.3	Über die Probenfläche jeweils aufsummierte EL-Intensität zweier Proben verschiedener Materialsysteme in Abhängigkeit von der extern angelegten Spannung. . . . .	28
3.4	Schema des aufgebauten LBIC-Messplatzes. . . . .	30
3.5	Messprinzip eines Einkanal-Lock-In-Verstärkers. . . . .	32
4.1	Häufigkeitsverteilung von Photonencounts des EL-Signals einer Beispiel-Messung und Konvertierung in ein Binärbild. . . . .	36
4.2	Elektrolumineszenzaufnahme (links) und Histogramm (rechts) einer IAPP-Probe. . . . .	37
4.3	Binärbild nach Niblack's Algorithmus (links) und verbessertes Histogramm (rechts) der Solarzelle aus Abb. 4.2. . . . .	38
4.4	Beispiel einer automatisierten Probenerkennung . . . . .	38
4.5	Binarisierte EL-Aufnahmen für verschiedene Kantenlängen $N$ der Umgebung und Niblack-Parameter $k$ . . . . .	39

4.6	Schichtaufbau der IAPP-Solarzellen. . . . .	40
4.7	EL-Aufnahmen und deren zugehörige Binärbilder der vier degradierten IAPP-Proben T80, T60, T40 und T20 sowie der Referenzprobe T100. . . .	40
4.8	Wirkungsgrad als Funktion der mittels ELI bestimmten effektiv aktiven Fläche. . . . .	42
5.1	Zerlegung der Solarzellenfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild. .	44
5.2	Definition der lokalen Parameter im Mikrodioden-Modell. . . . .	45
5.3	Geometrie der MDM-Proben. . . . .	47
5.4	Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der P3HT:PCBM-Probe. . . . .	48
5.5	EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer P3HT:PCBM-basierten Solarzelle. . . . .	49
5.6	a) Bereinigte <i>JV</i> -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der P3HT:PCBM-Probe. . . . .	49
5.7	Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Probe. .	50
5.8	EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-basierten Solarzelle. . . . .	51
5.9	a) Bereinigte <i>JV</i> -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Probe. . . . .	51
5.10	Anpassungen des MDM an ELI-Messungen der PJD:PC <sub>71</sub> BM-Probe. . . . .	52
5.11	EL-Intensität, lokale Spannung und lokale Stromdichte einer PJD:PC <sub>71</sub> BM-basierten Solarzelle. . . . .	53
5.12	a) Bereinigte <i>JV</i> -Kennlinie und b) an Gleichung (5.1) angepasste Spannungsprofile der PJD:PC <sub>71</sub> BM-Probe. . . . .	53
6.1	EL-Aufnahme einer Polymer-Solarzelle mit stark inhomogener Emission. . .	57
6.2	Zerlegung der Solarzellenfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild für die QuELI-Methode. . . . .	58
6.3	Berechnete Stromdichtenbilder der AnE-PV <sub>ab</sub> -Solarzelle. . . . .	65
6.4	Serienwiderstands- und Sättigungsstromdichtenbild der AnE-PV <sub>ab</sub> :PCBM-Solarzelle. . . . .	66
6.5	Allgemeines Energieniveauschema mit den Anregungszuständen A*, D* und (AD)* bezogen auf den Grundzustand GS und EL-Spektrum der AnE-PV <sub>ab</sub> :PCBM-Probe. . . . .	67
6.6	Durch spektrale Selektion des ELI-Signals berechnete relative EL-Intensität der Donorphase. . . . .	68
6.7	Stromdichten-Spannungs-Datenpunkte aller Pixel an den externen Arbeitspunkten A (blau) und B (schwarz). . . . .	69
6.8	EL-Aufnahme der AnE-PV <sub>ab</sub> :PCBM-Probe mit Markierungen und EL-Intensität der markierten Regionen. . . . .	69

6.9	a) Lokaler Serienwiderstand und b) lokale Sättigungsstromdichte der markierten Regionen in Abhängigkeit des Arbeitspunktes. . . . .	70
6.10	Serienwiderstands-, Sättigungsstromdichten- und Diodenidealitätsbild der AnE-PVab:PCBM-Solarzelle bestimmt mittels lokaler Anpassung an ein Eindioden-Model. . . . .	71
7.1	Schema eines monolithisch verschalteten Solarmoduls in a) Drauf- und b) Seitenansicht. . . . .	77
7.2	Spektrum der externen Quanteneffizienz der PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-basierten Solarzelle. . . . .	78
7.3	Zerlegung der Modulfläche in Unterzellen und deren Ersatzschaltbild für Netzwerksimulationen. . . . .	81
7.4	Profile der a) lokalen Diodenspannung und Stromdichte am MPP sowie b) die globale <i>JV</i> -Hellkennlinie für eine von zwei bis 20 zunehmende Anzahl an Mikrodioden. . . . .	82
7.5	Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. . . . .	83
7.6	Ausgewerteter Füllfaktor eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. . . . .	84
7.7	Ausgewertete Stromdichte am MPP eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. . . .	84
7.8	Berechnete <i>JV</i> -Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf Glas) als transparente Elektrode. . . .	85
7.9	Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf PET-Folie) als transparente Elektrode. . . . .	86
7.10	Berechnete <i>JV</i> -Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit ITO (auf PET-Folie) als transparente Elektrode. . . .	86
7.11	Ausgewerteter Wirkungsgrad eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit PH1000 (auf PET-Folie) als transparente Elektrode. . . .	87
7.12	Berechnete <i>JV</i> -Kennlinien einer Zelle eines Polymer-Solarmoduls basierend auf PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM mit PH1000 auf PET-Folie als transparente Elektrode. . . .	87
7.13	Profile der a) lokalen Spannung, b) lokalen Stromdichte und c) lokalen Leistungsdichte für die betrachteten transparenten Elektroden, jeweils am MPP, entlang der Stromtransportrichtung. . . . .	89
7.14	a) Photostrom-Aufnahme einer PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM basierten Solarzelle mit PH1000 als transparenter Elektrode. b) Photostromdichten-Profil am MPP und zugehörige MDM-Simulation. . . . .	91



# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die verschiedenen Widerstandsdefinitionen. . . . .	17
4.1	Übersicht über die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung unter dem Sonnensimulator und der bildgebenden ELI-Charakterisierung. . . . .	41
5.1	Ergebnisse der photovoltaischen Charakterisierung mittels <i>IV</i> -Messungen. .	48
5.2	Zusammenstellung der Ergebnisse der MDM-Auswertung an den untersuch- ten Materialsystemen. . . . .	54
6.1	Ergebnisse der photovoltaischen Charakterisierung mittels <i>IV</i> -Messungen und mittels QuELI bestimmte LUMO-LUMO-Differenz $\delta E$ . . . . .	68
7.1	Flächenwiderstände der betrachteten transparenten Elektroden und deren spezifische Kontaktwiderstände zu Aluminium. . . . .	78



# Eigene Veröffentlichungen

Folgende Aufsätze wurden im Rahmen der Promotion in referierten Fachzeitschriften publiziert:

1. **Quantitative Analysis of Electroluminescence Images from Polymer Solar Cells**  
M. Seeland, R. Rösch, G. Gobsch und H. Hoppe  
*Journal of Applied Physics* **111**, 024505 (2012)
2. **Optimal Geometric Design of Monolithic Thin-Film Solar Modules: Architecture of Polymer Solar Cells**  
H. Hoppe, M. Seeland und B. Muhsin  
*Solar Energy Materials and Solar Cells* **97**, S. 119-126 (2012)
3. **Luminescence imaging as characterization tool for polymer solar cells and modules**  
M. Seeland, R. Rösch, B. Muhsin, G. Gobsch und H. Hoppe  
*Energy Procedia* **31**, S. 167-172 (2012)
4. **Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques: the ISOS-3 inter-laboratory collaboration**  
R. Rösch, D.M. Tanenbaum, M. Jorgensen, M. Seeland, M. Bärenklau, M. Hermenau et al.  
*Energy & Environmental Science* **5**, S. 6521-6540 (2012)
5. **Stability of polymer solar cells: Dependence on working pressure**  
R. Rösch, M. Seeland, M. Bärenklau, G. Gobsch und H. Hoppe  
*Solar Energy Materials and Solar Cells* **111**, S. 212-215 (2013)
6. **Water ingress into and climate dependent lifetime of organic photovoltaic cells investigated by calcium corrosion tests**  
H. Klumbies, M. Karl, M. Hermenau, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, L. Müller-Meskamp und K. Leo  
*Solar Energy Materials and Solar Cells* **120**, S. 685–690 (2014)
7. **Comparison of Distributed Resistance vs. Lumped Resistance Modeling of Thin Film Solar Cells and Modules: Influence on the Geometry Dependent Efficiency**  
M. Seeland und H. Hoppe  
*Physica Status Solidi (A)* **212**, No. 9, S. 1991-2000 (2015)
8. **Quantitative Evaluation of Inhomogeneous Device Operation in Thin Film Solar Cells by Luminescence Imaging**  
M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe  
*Applied Physics Letters* **107**, 073302 (2015)

Weitere Aufsätze sind eingereicht oder in Vorbereitung:

1. **Locally resolved large scale phase separation in polymer:fullerene blends**  
C. Kästner, M. Seeland, Daniel A.M. Egbe und H. Hoppe  
*Journal of Materials Chemistry A*, DOI: 10.1039/c5ta07004j, (2015)
2. **Investigations on degradation of the Bphen aluminum interface with electroluminescence measurements in organic solar cells**  
M. Hermenau, F. Holzmueller, W. Tress, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, K. Leo und M. Riede  
*in Vorbereitung*

Buchkapitel:

1. **Imaging Techniques for Studying OPV Stability and Degradation**  
M. Seeland, R. Rösch und H. Hoppe  
in *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*, S. 39-70  
herausgegeben von F. C. Krebs (John Wiley & Sohns, 2012)

Patentanmeldungen:

1. **Verfahren zur orts aufgelösten Bestimmung lokaler elektrischer Parameter eines optoelektronischen Bauelements (DE102014005178)**  
M. Seeland und H. Hoppe

Konferenzbeiträge:

1. **Qualitative and Quantitative Characterization of Polymer Solar Cells by Laterally Resolved Detection of Luminescence**  
M. Seeland, R. Rösch, G. Gobsch und H. Hoppe  
*TPE 2012*, Rudolstadt, Deutschland (21. - 24. Mai 2012), Poster
2. **Modeling of Thin Film Solar Modules: Influence of Distributed versus Lumped Resistance on the Geometry Dependent Device Efficiency**  
M. Seeland und H. Hoppe  
*E-MRS Spring Meeting 2013*, Straßburg, Frankreich (27. - 31. Mai 2013), Poster
3. **Visualization of Lateral Phase Separation in Polymer:Fullerene Solar Cells by Quantitative Evaluation of Electroluminescence Imaging Measurements**  
M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe  
*DPG Spring Meeting 2014*, Dresden (Germany) (31. März - 02. April 2014), Vortrag
4. **Visualization of Lateral Phase Separation in Polymer:Fullerene Solar Cells by Quantitative Evaluation of Electroluminescence Imaging Measurements**  
M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe  
*MRS Spring Meeting 2014*, San Francisco (Cal), USA (26. - 31. April 2014), Vortrag



- 
5. **Visualization of Lateral Phase Separation in Polymer:Fullerene Solar Cells by Quantitative Evaluation of Electroluminescence Imaging Measurements**  
M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe  
*E-MRS Spring Meeting 2014*, Lille, France (26. - 30. Mai 2014), Poster
  6. **Efficient Upscaling of Organic Solar Cells and Modules: Influence of Simulation Model on Precision in Determining the Optimal Geometry**  
M. Seeland, B. Muhsin, K.-R. Eberhardt und H. Hoppe  
*SPIE Optics + Photonics 2014*, San Diego (Cal), USA (17. - 21. August 2014), Poster
  7. **Qualitative and Quantitative Characterization of Organic Solar Cells by Luminescence Imaging**  
M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe  
*MRS Fall Meeting 2014*, Boston (Ma), USA (30. November - 05. Dezember 2014), Vortrag



# Danksagung

Jede wissenschaftliche Erkenntnis beruht letztlich auf etwas harter Arbeit, einigen glücklichen Zufällen und der Unterstützung durch Andere. An dieser Stelle möchte ich daher den Personen danken, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Ich danke Prof. Dr. Gobsch für seine Unterstützung hin zum Abschluss dieser Promotion und in vielerlei anderen, häufig weder selbstverständlichen noch offensichtlichen, Aspekten. Bereits zu Studienzeiten war seine Person prägend für uns Studenten wie auch für das gesamte Institut. Für seinen wohlverdienten Ruhestand wünsche ich ihm viel Zeit, um neuen wie auch alten Impulsen nachgehen zu können, und weiß, dass es an Entschlossenheit nicht mangeln wird.

Meinem fachlichen Betreuer Dr. Harald Hoppe danke ich für die generelle Unterstützung des Promotionsvorhabens und die zahlreichen Freiheiten, die ein selbstbestimmtes Arbeiten ermöglicht haben.

PD Dr. Wichard J.D. Beenken danke ich für spannende fachliche wie nicht-fachliche Diskussionen und seine Tätigkeit als Co-Gutachter. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Thomas Kirchartz für die Erstellung seines Gutachtens danken.

Auch möchte ich den „guten Seelen“ unseres Fachgebietes und unserer Fakultät, Tilo Nicolai und Katjana Kuhnt, für die tolle Unterstützung in formalen Angelegenheiten danken.

Allen Mitarbeitern des Fachgebietes Experimentalphysik I danke ich für die unmittelbare oder mittelbare Unterstützung. Insbesondere Daniel Fluhr, der mich tatkräftig bei der Weiterentwicklung der aufgebauten Messplätze unterstützt und mich mit erstaunlicher Kontinuität auf Bugs in der Programmierung hingewiesen hat. Ebenso danke ich Dr. Burhan Muhsin für seine hervorragenden präparativen Fähigkeiten, die die Untersuchung der PH1000-basierten Solarzellen in Kapitel 7 ermöglicht haben. Dr. Christian Kästner danke ich für die Bereitstellung der von ihm im Rahmen seiner Promotion hergestellten Solarzellen auf Basis des Copolymers AnE-PV, die sich als ausgezeichnete Kandidaten für die Untersuchungen in Kapitel 6 erwiesen haben.

Allen Mitarbeitern der Fakultätswerkstatt möchte ich für die hervorragende und zeitnahe Anpassung bestehender mechanischer Komponenten sowie die Realisierung eigener Basteleien danken.

Auch sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gedankt, welches durch finanzielle Zuwendungen im Rahmen des Projektes „AIMS in OPV“ den Ausbau des Lumineszenzmessplatzes und den Aufbau des LBIC-Messplatzes ermöglichte.

Mein ganz besonderer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Finanzierung meiner Promotion im Rahmen des Stipendienprogramms und für die professionelle Organisation und Durchführung von drei fachlich wie menschlich überaus interessanten Stipendiatenseminaren und zahlreichen anderen Veranstaltungen.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mir die Zeit der Promotion dank des privaten Rückhalts um vieles leichter und vor allem schöner gemacht haben.

Danke!

# Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Dritte Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß §7 Abs. 8 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)